

ADRIANO RODRIGUES DE MORAES

**ELETRODEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS
GRANULARES HÍBRIDOS METAL
FERROMAGNÉTICO - SEMICONDUTOR - ZnSe:Fe e ZnSe:Co**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr.

CURITIBA
2002

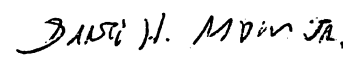
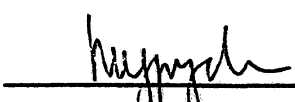
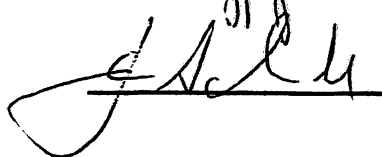
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ADRIANO RODRIGUES DE MORAES

**Título : "Eletrodeposição e Caracterização de Sitemas Granulares Híbridos Metal
Ferromagnético Semicondutor ZnSe:Fe e ZnSe:Co"**

Em sessão pública, iniciada às quatorze horas, nesta data, após um Seminário sobre o assunto de sua tese sob o título acima, e posterior arguição por esta banca examinadora, esta decidiu atribuir ao candidato conceito global A.

Banca Examinadora:	Assinatura	Conceito
Prof. DANTE HOMERO MOSCA JR (Orientador/Presidente) (UFPR)		<u>A</u>
Prof. FERNANDO WYPYCH (UFPR)		<u>A</u>
Prof. JOÃO EDGAR SCHMIDT (UFRGS)		<u>A</u>

Curitiba, 22 de fevereiro de 2002



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Mestrado do estudante **Adriano Rodrigues de Moraes**, são de parecer favorável e consideram aprovada a redação final da Defesa de Dissertação de Mestrado cujo título é **“Eletrodeposição e Caracterização de Sítomas Granulares Híbridos Metal Ferromagnético Semicondutor ZnSe:Fe e ZnSe:Co”**.

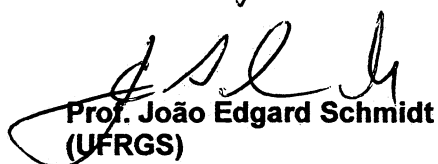
Curitiba, 22 de FEVEREIRO de 2002.



**Prof. Dante Homero Mosca Jr
(Orientador Presidente)
(UFPR)**



**Prof. Fernando Wypych
(UFPR)**



**Prof. João Edgard Schmidt
(UFRGS)**

Este trabalho é fruto de uma vida de empenho de meus pais, à dedicação incansável, paciência e amor de minha esposa Kátia e à minha querida filha Nicole.

Agradecimentos

- Ao Laboratório de Óptica de raios-X e Instrumentação (LORXI) do DF – UFPR pela disponibilização do difratômetro de raios-X.
- Ao Prof. Dr. Ney Mattoso do DF-UFPR e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, pelas imagens por microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons.
- Ao Prof. Dr. Wido H. Schreiner e ao técnico José L. Guimarães do Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) pelo empenho na obtenção das medidas por XPS.
- Aos Prof. Adilson J. A. de Oliveira e W. A. Ortiz e a todos os companheiros do Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo da UFSCAR pelas medidas de magnetização SQUID.
- Ao Prof. Edilson Silveira e ao Grupo de Propriedades Ópticas do IFGW-UNICAMP pelas medidas de espectroscopia de espalhamento Raman.
- Aos companheiros do Laboratório de Nanoestruturas e Sensores (LANSEN) pelo apoio.
- Ao Prof. Dante H. Mosca pela orientação e paciência nestes anos de trabalho.
- A todos os amigos e amigas e de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	1
Bibliografia	3
Capítulo 2 – Fundamentos	6
2.1 Química dos materiais utilizados	6
2.2 Princípios de eletroquímica	7
2.2.1. Célula eletroquímica.	7
2.2.2. Cinética eletroquímica	9
2.2.3. Eletroquímica do ZnSe	10
2.2.4. Codeposição anômala do Zn com Fe e Co	12
2.3 Semicondutores	13
2.3.1 Tipos n e p	13
2.4 Balanço energético na eletrodeposição de um semicondutor	15
2.5 Partículas metálicas numa matriz semicondutora	17
2.6 Comentários	18
Bibliografia	19
Capítulo 3 – Experimental	21
3.1 Eletrodeposição de Filmes	21
3.1.1. Filmes de ZnSe	22
3.1.2. Filmes Granulares ZnSe:Fe	23
3.1.3. Filmes Granulares ZnSe:Co	24
3.2 – Caracterização	24

Capítulo 4 – Resultados e Discussões	27
4.1 Análise eletroquímica	27
4.2 Difração de raios-x	30
4.3 Espectroscopia de fotoelétrons	32
4.4 Microscopia eletrônica de transmissão	41
4.5 Medidas magnéticas	45
4.6 Espectroscopia Raman	47
Bibliografia	52
 Capítulo 5 – Conclusões	 54
5.1 Eletroquímica	54
5.2 Caracterização químico-estrutural	54
5.3 Caracterização magnética	56
5.4 Propostas para trabalhos futuros	57

Apêndices

Apêndice I – Eletrodos de referência	58
Apêndice II – Fundamentos das técnicas utilizadas	
Difração de Raios-X (XRD)	60
Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	62
Espectroscopia de fotoelétron (XPS)	64
Efeito Raman	65
Magnetômetro SQUID	67
Apêndice III – Propriedades básicas do seleneto de zinco	69
Apêndice IV – Trabalhos Realizados	71
Bibliografia	73

Resumo

Este trabalho tem como principal objetivo a caracterização das propriedades químico-estruturais e magnéticas de dois sistemas granulares híbridos metal–semicondutor fabricados por eletrodeposição potencioestática compostos por partículas metálicas ferromagnéticas (Fe e Co) com dimensão da ordem de alguns nanômetros imersas em uma matriz semicondutora de ZnSe. O processo de nucleação e crescimento dos depósitos foi analisado eletroquimicamente através das curvas de ciclovoltametria (CV) e cronoamperometria. A análise químico-estrutural dos depósitos foi realizada através de medidas de difração de raios-x (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em modo imagem e difração de elétrons de área selecionada (SAED), espectroscopia de fotoelétrons (XPS) e espectroscopia Raman. As propriedades magnéticas foram investigadas por magnetometria SQUID através de curvas de magnetização versus campo magnético aplicado e análise do comportamento da magnetização em função da temperatura. Este estudo demonstra a viabilidade da eletrodeposição de sistemas granulares híbridos ZnSe:Fe e ZnSe:Co, uma vez que ocorre uma fácil segregação composicional do metal ferromagnético em partículas magnéticas multidomínios dispersas na matriz semicondutora policristalina, sem evidência de formação de compostos intermediários. Estes sistemas mostram-se interessantes devido ao seu potencial para aplicações na área de optoeletrônica e magnetotransporte eletrônico.

Abstract

The aim of this work is the characterization of the chemical, structural and magnetic properties of two metal-semiconductor hybrid systems fabricated by potentiostatic electrodeposition consisting of ferromagnetic metallic particles (Fe and Co) with nanoscaled dimensions embedded in a ZnSe semiconductor matrix. The nucleation growth processes of deposits were electrochemically analyzed by using cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry techniques. Chemical and structural analyses were performed with x-ray diffraction (XRD) measurements, transmission electron microscopy (TEM) measurements in the image mode and selected-area electron diffraction (SAED) mode, X-ray photoemission spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy. Magnetic properties were investigated by SQUID magnetometry through magnetization curves versus applied magnetic field and analysis of the magnetization behavior as a function of the temperature. This study demonstrates the feasibility of the electrodeposition of ZnSe:Fe and ZnSe:Co hybrid granular systems, since an easy compositional segregation of the ferromagnetic metal in the multidomain magnetic particles dispersed in a polycrystalline semiconductor matrix is attained, without evidence of intermediate compound formation. These systems are very interesting due to their potential for optoelectronics and electronic magnetotransport applications.

Capítulo 1 - Introdução

Desde a invenção do transistor, a eletrônica vem evoluindo concentrando-se fundamentalmente no projeto, desenvolvimento e uso de dispositivos baseados em sistemas semicondutores com trilhas e contatos metálicos. Os exemplos vão desde o simples ganho de corrente em transistores ao efeito Hall, passam pela emissão de luz devida a recombinação de um par elétron-buraco, quando uma junção p-n é submetida a uma polarização direta¹, até o uso do efeito túnel.

O silício é o material semicondutor mais usado no mundo, porém, o estudo de compostos materiais formados pelos elementos dos grupos 3A-5A (III-V) e 2B-6B (II-VI) da Tabela Periódica, que apresentam comportamento semicondutor com propriedades optoeletrônicas, despertam enorme atenção de pesquisadores da área de ciências de materiais. Em especial, o composto ZnSe, que apresenta um “gap” de banda de energia de aproximadamente 2,7 eV a temperatura ambiente^{2, 3, 4}, vem sendo extensivamente estudado devido ao seu potencial para utilização em dispositivos semicondutores, lasers e em células solares⁵.

Filmes finos de ZnSe têm sido produzidos através de epitaxia por feixe molecular (molecular beam epitaxy - MBE)^{6, 7, 8}, deposição por vapor químico^{9, 10}, evaporação^{11,12}, deposição por ablação laser¹³ e eletrodeposição^{3, 4, 5, 14, 15, 16, 17}.

A deposição eletroquímica apresenta-se como uma alternativa econômica para o crescimento de semicondutores na fabricação de dispositivos optoeletrônicos, particularmente para o uso em células solares e “displays”. Algumas características atrativas desta técnica são a sua conveniência na produção de dispositivos com grandes áreas e forma variadas, baixa temperatura de crescimento e fácil manipulação de parâmetros experimentais para ajuste e controle de composição, morfologia e espessura dos filmes. Atualmente, a eletrodeposição de semicondutores tem se estendido a diversos compostos materiais: ZnSe, ZnTe, CdSe, CdS, ZnS, PbSe, (Cd,Zn)Se, (Cd,Hg)Te, (Cd,Zn)S, Cd(S,Se,Te), CuSe, In₂Se₃, CuInS₂, CuInTe₂, dentre outros^{18, 19, 20}.

Na busca por novos materiais para a fabricação de dispositivos sensores e atuadores com maior rapidez de processamento com menores resistências elétricas intrínsecas para minimização de processos de dissipação de potência e fácil adaptabilidade às tecnologias nano- e microeletrônicas vigentes, os sistemas híbridos compostos por heteroestruturas metal ferromagnético (FM) / semicondutor (SC) são apontados como fortes candidatos. Sem dúvidas, uma das mais atrativas aplicações com alto impacto tecnológico seria o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos baseados na condução elétrica com polarização de spin, dentro da área hoje denominada *spintrônica*.

Recentemente, cálculos teóricos^{21,22} e evidências experimentais²³ tem demonstrado que uma junção planar composta por uma camada semicondutora espaçando dois eletrodos ferromagnéticos pode induzir polarização de spin na corrente elétrica que atravessa essa junção. Ou seja, a magnetoresistência túnel (TMR) observada em junções metal ferromagnético / isolante / metal ferromagnético, que é qualitativamente similar ao efeito de magnetoresistência gigante (GMR) observada em multicamadas metálicas²⁴, pode ser encontrada em junções metal ferromagnético / semicondutor / metal ferromagnético.

Efeito magnetoresistivo similar ao encontrado em sistemas granulares metálicos tem sido observado em sistemas granulares semicondutores compostos por partículas nanométricas de materiais ferromagnéticos imersas em um material semicondutor²⁵. Uma coleção de artigos sobre o estado-da-arte da *spintrônica* em sistemas semicondutores é encontrada no volume especial da revista Semiconductor Science and Technology²⁶.

Nesse trabalho, investigamos a viabilidade da eletrodeposição por método potenciostático de filmes semicondutores de ZnSe impregnado com partículas de material ferromagnético (Fe e Co) de dimensões nanométricas, conforme esquema da figura 1.1.

As amostras foram caracterizadas utilizando-se diversas técnicas experimentais; tais como, difração de raios-x e de elétrons, espectroscopia Raman e de fotoelétrons, e medidas magnéticas que são resumidamente explicadas no apêndice II.

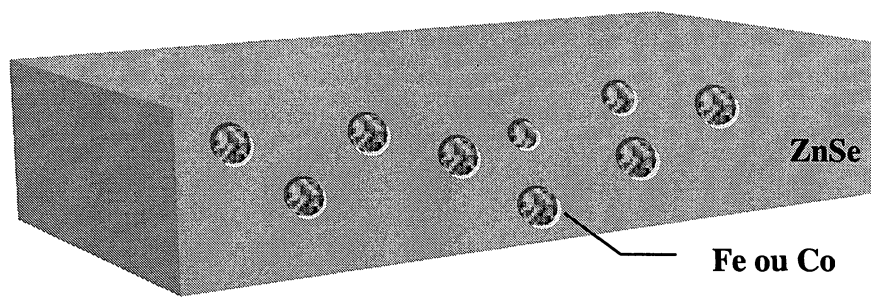


Figura 1.1 - Representação esquemática das partículas ferromagnéticas imersas em uma matriz ZnSe.

Bibliografia

- ¹ H. A. MELLO, R.S. BIASI, **Introdução à física dos semicondutores**, São Paulo, Brasil, Editora: Edgard. Blucher Ltda. 1975
- ² A. CONTINENZA, S. MASSIDDA, A. J. FREEMAN. **Phys. Rev. B**, 42, p. 2904, 1990.
- ³ V. KHISHMAN, D. HAM, K. K. MISHRA, AND K. RAJESWAR. **J. Electrochem. Soc.**, 139, p. 23, 1992.
- ⁴ C. NATAJARAN, M. SHARON, C. LÉVY-CLÉMENT, AND M. NEUMANN-SPALLART. **Thin Solid Films**, 237, p. 118, 1994.
- ⁵ R. CHANDRAMOHAN, C. SANJEEVIRAJA, T. MAHALINGAM. **Phys. Stat. Sol (a)**. 163, R11, 1997.
- ⁶ S. LANKES, M. MEIER, T. REISENGER, W. GEBHARDT. **J. Appl. Phys.** 80, p. 4049, 1996.
- ⁷ A. SCHNEIDER, D. DREWS, D.R.T. ZAHN, D. WOLFFRAMM, D.A. EVANS. **J. Cryst. Growth**, 159, p. 732, 1996.
- ⁸ S. FUJITA, Y. MATSUDA, A. SASAKI. **J. Cryst. Growth**. 140, p.231, 1984.
- ⁹ M. MIKAMI, K. PARK, Y. NODA E Y. FURUKAWA. **J. Cryst. Growth**. 140, p. 429, 1994
- ¹⁰ L.-M. LIU, G. LINDAUER, W. B. ALEXANDER, P. H. HOLLOWAY. **J. Vac. Sci. Technol. B**. 13, p. 2238, 1996.
- ¹¹ H. RICHTER, G. H. HEWIG. **7th PV, Specialist Conf.**, Denever, USA, p. 470, 1986.
- ¹² P.O'BRIEN, J. R. WALSH, I.M. WATSON, M. MOTEVALLI, L. HENRIKSEN. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.** P. 2491, 1996
- ¹³ Z. KANTOR, L. D. LAUDE. **J. Appl. Phys.** 80, p. 662, 1996
- ¹⁴ A. P. SAMANTILLEKE, M.H. BOYLE, J. YOUNG, I. M. DHARMADASA. **J. Mater.Sci.: Mater Electron.**, USA, 9, p. 231-235, 1998.

-
- ¹⁵ A.P. SAMANTILLEKE, M.H. BOYLE, J. YOUNG, I.M. DHARMADASA., **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.** USA, 9, p. 289-290, 1998.
- ¹⁶ I. OHNO, K. WATANABE AND K. NUMATA. Electrodeposition of ZnSe metallic compound. In: Symp. Elect. Dep. Thin Films, 1993, **Proceedings of the Symp. on Elect. Dep. Thin Films**. Editora: The Electrochemical Soc., 1993, v. 93-26
- ¹⁷ S. SANCHEZ, C. LUCAS, G. S. PICARD, M. R. BERMEJO, Y. CASTRILLEJO. **Thin Solid Films**. 361-362, ° 107, 2000.
- ¹⁸ T. PAUPORTÉ, D. LINCOT. **Electrochimica Acta**. 45, p. 3345, 2000.
- ¹⁹ G. HODES. Electrodeposition of II-IV semiconductors. In: I. Rubinstein(Ed.) **Physical Electrochemistry**, M. DEKKER, New York, p. 516, 1996
- ²⁰ D. LINCOT, J.F. GUILLEMOLES, P. COWACHE, et al. **Proceedings of the 22nd IEEE PVSC**. p. 842,1991.
- ²¹ J.M. MacLAREN, X. G. ZHANG, W.H. BUTLER, AND X. WANG. **Phys. Rev . B**. 59, p. 5470, 1999.
- ²² J.M. MacLAREN, W.H. BUTLER ,X. G. ZHANG, **J. Appl. Phys**. 83, p. 6521, 1999
- ²³ D. H. MOSCA, J. M. GEORGE, J. L. MAURICE, A. FERT, M. EDDRIEFF, V. H. ETGENS. **J. Magn. Magn. Mater.**, 226-230, p. 932, 2001.
- ²⁴ M. N. BAIBICH, J. M. BROTO, A. FERT, F. NEGUYEN VAN PAU, F. PETROFF, P. ETIENNE, G. CREUZET, A. FRIEDERICH, J. CHAZELAR. **Phys. Rev. Lett**. 61, p. 2472, 1989.
- ²⁵ Y.D. PARK, A. WILSON, A. T. HANBICKI, J. E. MATTSON, T. AMBROSE, G. SPANOS, B. T. JONKER. **Appl. Phys. Letters**. 78, p. 2739, 2001.
- ²⁶ Coletânea de artigos sobre *spintrônica* em sistemas semicondutores: **Semicond. Sci. Technol**. 17, p.275-403, 2002.

Capítulo 2 – Fundamentos

2.1 Química dos materiais utilizados

Os reagentes químicos usados como precursores no preparo das soluções possuem características próprias que devem ser estudadas separadamente.

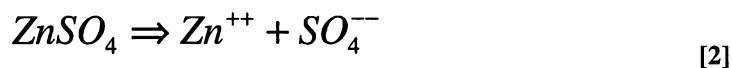
O elemento selênio (grupo VIA) é conhecido por existir em seis formas alotrópicas; a forma mais comum é o selênio cinza, um sólido escuro que possui lustro semimetálico, mas que é um fraco condutor de eletricidade, no entanto, é um fotocondutor; isto significa que sua condutividade aumenta na presença de luz, propriedade que é usada em células fotoelétricas.

O dióxido de selênio (SeO_2) apresenta caráter covalente e reage com água formando o ácido selenioso ¹:



O zinco é um metal razoavelmente mole, cinza prateado, com um ponto de fusão moderado (419 °C).

O sulfato de zinco (ZnSO_4) é um sal metálico que apresenta caráter iônico e o único número de oxidação possível do zinco em seus compostos é +2. Em solução aquosa temos a sua dissolução na forma:



Na oxidação do sulfato de ferro amoniacal – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – o ferro possui os números de oxidação +2 e +3 (os números de oxidação +4 e +6 são conhecidos, porém menos comuns), apresentando a formação do íon de ferro(II) ou ferroso e o íon de ferro (III) ou férrico, respectivamente. A formação do íon ferroso pode tornar-se predominante sobre o férrico em uma solução de caráter fortemente ácido.

Dissolvendo sulfato de cobalto (CoSO_4) em meio aquoso, é possível obter íons de cobalto com números de oxidação +2 (cobalto II) e +3 (cobalto III), porém o íon cobalto III ou cobáltico é extremamente instável em solução sofrendo redução para o íon cobalto II ou cobaltoso.

2.2 Princípios de eletroquímica

A matéria é composta de partículas eletricamente carregadas, portanto não é surpreendente que seja possível converter energia química em energia elétrica e vice-versa. As reações que realizam essa conversão são produzidas em células chamadas eletroquímicas. Existem dois tipos de células eletroquímicas: as células galvânicas, onde energia química é convertida em energia elétrica (baterias), e as células eletrolíticas, onde energia elétrica é convertida em energia química utilizando-se de uma solução contendo substâncias no estado fundido ou em meio aquoso contendo íons de elementos precursores. Sobre este último tipo de célula eletroquímica concentramos o nosso interesse ².

2.2.1 Célula eletroquímica

Esquema simplificado de uma célula eletroquímica é apresentado na Fig. 2.1. Um gerador externo aplica uma diferença de potencial (d.d.p.) entre os eletrodos (cátodo e ânodo), se esta d.d.p. for suficiente, uma corrente elétrica circulará no circuito externo. No interior da célula, a imigração de íons na solução, sob a influência do campo elétrico, gera um transporte de partículas carregadas positivamente para o eletrodo negativo (cátodo), também denominado eletrodo de trabalho (WK), e de partículas carregadas negativamente para o eletrodo positivo (ânodo), chamado de contra-eletrodo (CE).

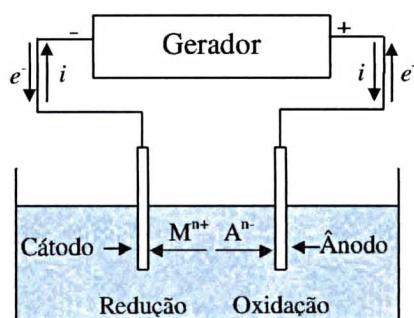
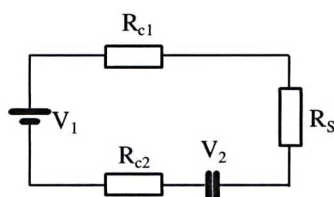


Figura 2.1 - Esquema simplificado de uma célula eletroquímica simples com dois eletrodos.

Como exemplo, podemos considerar a dissociação de ZnSO_4 (conforme a equação [2]) em água. A espécie ativa Zn^{++} , que é atraída para o cátodo onde receberá dois elétrons, formará o elemento neutro Zn^0 .

Simplificando, podemos considerar o esquema de ligação da célula como um circuito fechado em série, conforme a figura 2.2:



R_{c1} = Resistência de contato ânodo/solução
 R_{c2} = Resistência de contato cátodo/solução
 V_1 = d.d.p. gerada na fonte
 V_2 = d.d.p. cátodo/solução
 R_s = Resistência da solução

Figura 2.2 - Equivalente elétrico de uma célula eletroquímica simples com dois eletrodos

Como os eletrodos utilizados são metálicos as resistências R_{c1} e R_{c2} são muito pequenas, fazendo com que a queda de potencial seja toda devida à resistência elétrica da solução. Tal resistência depende de vários fatores como: concentração e tipo dos íons constituintes da solução, potencial aplicado, pH, temperatura, etc³. A concentração de íons e o pH variam durante o processo de depósito, isso dificulta o controle do potencial aplicado ao sistema. Para solucionar esse problema é adicionado um terceiro eletrodo, que é chamado de eletrodo de referência (RE). Uma descrição mais detalhada de um eletrodo de referência é dada no apêndice I.

Na figura 2.3, são apresentados um esquema simples de uma célula eletroquímica de três eletrodos estacionários e seu circuito elétrico equivalente².

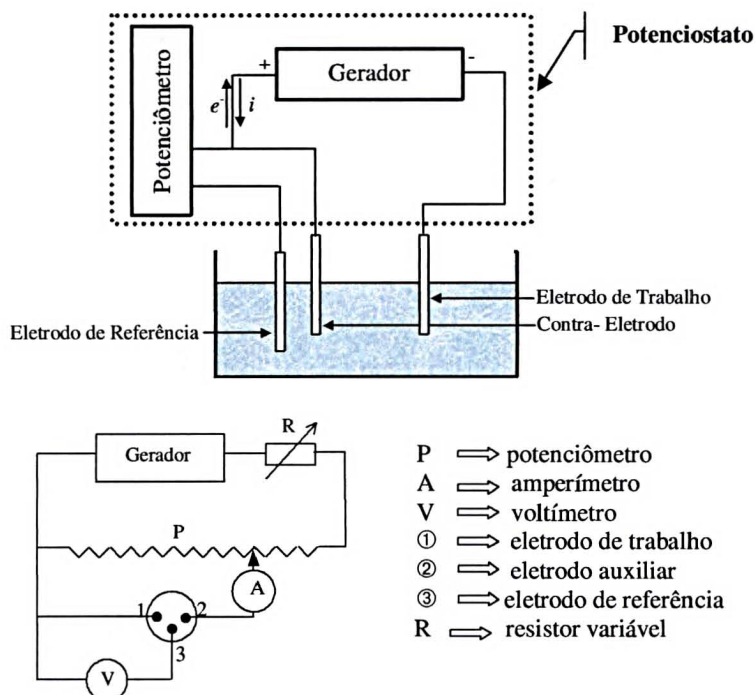


Figura 2.3 – Esquema básico de uma célula simples contendo três eletrodos estacionários e seu circuito elétrico equivalente

2.2.2 Cinética eletroquímica

Cada vez que se coloca um metal em contato com uma solução contendo íons, por exemplo Zn^{++} , na interface ocorre uma redistribuição de cargas elétricas dos componentes de cada uma das fases (sólida para o metal e líquida para a solução), com o objetivo de acomodar-se a nova situação. Esta redistribuição espacial, que provoca uma diferença de potencial na zona limite que separa as duas fases, se chama *dupla camada elétrica*. Este fenômeno ocorre, por exemplo, cada vez que um metal se põe em contato com uma solução eletrolítica. Neste caso, a diferença de potencial metal-solução é gerada pelo surgimento de cargas superficiais livres ou induzidas em cada uma das fases e faz com que os íons da fase líquida

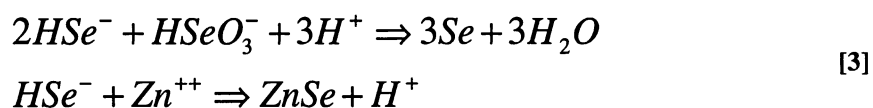
(solução eletrolítica) migrem para a superfície da fase sólida (eletrodo de trabalho), deixando um gradiente de concentração em função da distância ao eletrodo. Gradativamente, o sistema retorna ao equilíbrio apresentando uma distribuição iônica uniforme.

Quando é aplicado um potencial negativo ao eletrodo de trabalho, os íons que estão próximos são fortemente atraídos pelo campo elétrico (migração), gerando uma diferença de concentração iônica em função da distância ao eletrodo. Os íons mais distantes serão transportados para a região de menor concentração (difusão). Uma solução com uma concentração de íons elevada acarretará em um gradiente de concentração em função da distância ao eletrodo também elevado. Dessa forma, depósito será formado por uma nucleação controlada por difusão. Caso contrário, a nucleação será controlada por migração ^{4, 5}.

Em determinadas condições a fase metálica pode formar-se através de núcleos que crescem ao longo do tempo. O tipo de nucleação ocorrida durante o depósito do material sobre o substrato é influenciado pela concentração da solução, pH, temperatura da solução e rugosidade da superfície que aumenta com o tempo de depósito. O tipo de nucleação pode ser analisado através da curva de corrente versus tempo, coletada durante a eletrodeposição.

2.2.3 Eletroquímica do ZnSe

Eletrodeposição de compostos semicondutores que fazem parte das famílias 12-16 ou 13-15 na tabela periódica é um problema da codeposição induzida de dois elementos. No caso do ZnSe, ela ocorre em uma solução aquosa a partir das equações [1] e [2] ⁶:



Os potenciais de redução para cada elemento são escritos como ⁶:

$$\begin{aligned} E_{Zn} &= E_{Zn}^* + \frac{RT}{2F} \ln(a_{Zn^{2+}}) \\ E_{Se} &= E_{Se}^* + \frac{RT}{4F} \ln(a_{Se^{4+}}) \end{aligned} \quad [4]$$

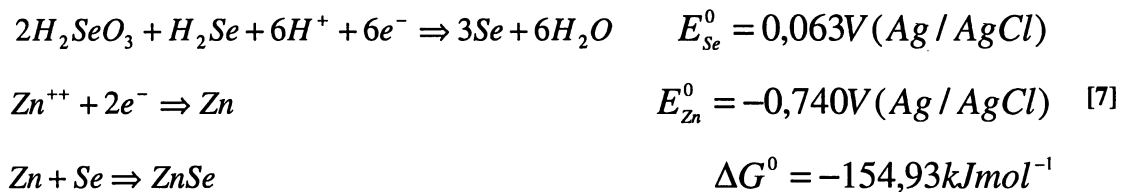
Onde $a_{Zn^{2+}}$ e $a_{Se^{4+}}$ são as atividades dos íons na solução, R é a constante dos gases (8,314 V.C/K.mol), T é a temperatura absoluta em Kelvin e F é a contante de Faraday que vale 96485 C/mol. Os potenciais padrão, E_{Zn}^* e E_{Se}^* , para os componentes da liga são dados por:

$$\begin{aligned} E_{Zn}^* &= E_{Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln(a_{Zn}) \\ E_{Se}^* &= E_{Se}^0 + \frac{RT}{4F} \ln(a_{Se}) \end{aligned} \quad [5]$$

Onde a_{Zn} e a_{Se} são as atividades dos respectivos componentes da liga e E_{Zn}^0 e E_{Se}^0 são os potenciais padrão para os metais puros. As atividades dos componentes da liga são limitadas pela variação na energia livre de Gibbs de acordo com :

$$\begin{aligned} a_{Zn} &= \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \\ a_{Se} &= \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \end{aligned} \quad [6]$$

Onde a variação na energia livre de Gibbs (ΔG^0) depende da concentração dos elementos na liga. A eletrodeposição de ZnSe ocorre ao longo da seguinte equação em meio ácido, de acordo com I. Ohno et al. ⁵:



Onde o valor de ΔG° é dado para uma liga ZnSe de composição estequiométrica. Substituindo a equação [6] e [7] em [5], obtemos:

$$\begin{aligned} E_{Zn}^* &= E_{Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \frac{\Delta G}{RT} = \left(-0,740 - \frac{154,93}{2F} \right) V \\ E_{Se}^* &= E_{Se}^0 + \frac{RT}{4F} \frac{\Delta G}{RT} = \left(0,063 - \frac{154,93}{4F} \right) V \end{aligned} \quad [8]$$

Tomando a diferença entre os potenciais dados por [8], temos:

$$\Delta E_{ZnSe} = |E_{Zn}^* - E_{Se}^*| = 0,803V \quad [9]$$

Vemos, então, que a diferença entre os potenciais de depósito dos componentes da liga é de 803 mV. Este resultado mostra que a concentração de Se na solução deve ser muito menor que a do Zn^{2+} .

2.2.4 Codeposição anômala do Zn com Fe e Co

A eletrodeposição de ligas tais como Zn:Fe, Zn:Co e Zn:Ni tem sido amplamente estudadas devido a suas propriedades de resistência a corrosão. A adição de Zn^{2+} em uma solução eletrolítica contendo íons de elementos do grupo do ferro inibem a sua redução levando a uma co-deposição anômala^{8, 9, 10}, ou seja, o potencial de redução da liga é deslocado para valores mais negativos.

A explicação para a causa inicial da co-deposição anômala não é muito clara. A adsorção do metal menos nobre (Zn) na superfície do eletrodo de trabalho, formando uma camada que inibe o depósito do metal mais nobre (Fe e Co) é uma das propostas possíveis. Porém a explicação proposta por E. Gómez et. al⁶, é de que

inicialmente é formada uma monocamada de cobalto ou ferro sobre o eletrodo, onde, ocorre a adsorção do zinco sobre essa monocamada.

2.3 Semicondutores

Materiais semicondutores provêm, em primeira análise, da classe dos isolantes covalentes (coluna IV da Tabela Periódica) e são assim denominados por possuírem um valor de condutividade elétrica entre os extremos de um isolante e um condutor. Em equilíbrio térmico, o número de elétrons (buracos ou lacunas) por unidade de volume na banda de condução (valência), depende da ocupação dos níveis de energia da banda de condução (valência) governada pela função distribuição de Fermi-Dirac:

$$f(\varepsilon) = (1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{kT})^{-1}$$

onde μ é o potencial químico que, quase sempre, fica no intervalo de energia proibida (gap de energia) entre as bandas de condução e valência. Um semicondutor em temperatura zero absoluta possui todos os elétrons populando a banda de valência, e para que possam passar para a banda de condução é necessário que sejam excitados com uma energia igual ou superior ao valor do gap de energia. Num semicondutor intrínseco (puro) o número de elétrons na banda de condução é igual ao de buracos deixados na banda de valência.

2.3.1 Tipos n e p

Existem duas formas de aumentar a condutividade elétrica de um material semicondutor. Uma delas é aumentando a sua temperatura, fazendo com que os elétrons da banda de valência passem para a banda de condução. Outra forma de

aumentar a condutividade elétrica é introduzindo impurezas, tornando-o então, um *semicondutor extrínseco ou dopado*.

Essas impurezas, se inseridas de forma uniforme no material e em quantidade controlada (um ppm, por exemplo) faz com que esse semicondutor apresente novas características. Por exemplo, se utilizarmos o arsênio como impureza e com ele contaminarmos o silício, haverá então, alguns átomos de arsênio espalhados pelo silício. Como o arsênio é pentavalente, ou seja, tende a estabelecer cinco ligações com átomos vizinhos, mas apenas quatro de seus elétrons são compartilhados com os átomos de silício, o quinto elétron ficará livre pelo material servindo, assim, de *portador de carga negativa*. Preparado dessa forma o semicondutor é denominado de **tipo n**. Se, ao invés de usarmos um material pentavalente, usarmos um material trivalente, uma lacuna (buraco) será criada, pois agora há um número insuficiente de elétrons para completar as ligações covalentes da rede formada. A esse material semicondutor com impureza trivalente será denominado de **tipo p** e seus portadores de carga são buracos. O boro é um exemplo de material trivalente e é muito usado para esse fim. Na figura 2.4 vemos um esquema exemplificando os dois casos citados acima. A população de portadores de carga (elétrons e buracos) num semicondutor depende criticamente da presença de impurezas unicamente através do valor do potencial químico. O comportamento de semicondutores extrínsecos é controlado tanto pelo tipo de portador de carga dominante, quanto pela formação e distribuição dos nível de impureza no gap ¹¹.

Quando combinados entre si, os elementos das famílias III-V e II-VI da Tabela Periódica formam uma grande classe de compostos, predominantemente

covalentes, com comportamento semicondutor. O seleneto de zinco (ZnSe) é um semicondutor com estrutura cristalina tipo zincoblenda cujo gap de energia é de aproximadamente 2,7 eV ¹², usado em janelas de células solares e em diodos emissores de luz no comprimento de onda da região do azul-verde (460 nm) do

espectro visível. Como os demais compostos semicondutores das famílias II-VI, o ZnSe é classificado como um semicondutor polar por possuir um caráter iono-covalente. Além disso, o ZnSe tende naturalmente a ser um semicondutor do tipo n devido a mecanismos intrínsecos de compensação via defeitos ¹³.

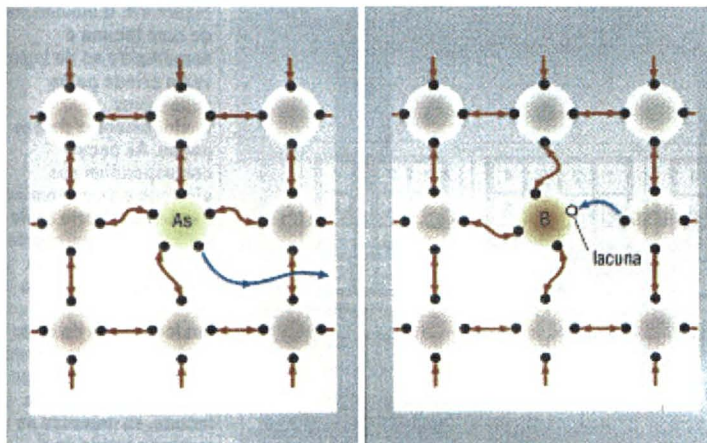


Figura 2.4- Rede cristalina do silício dopado ilustrando o efeito de impurezas substitucionais de (a) As que é um material pentavalente e (b) B que é um material trivalente

2.4 Balanço energético na eletrodeposição de um semicondutor

No contato de dois condutores (metais ou semicondutores) ocorre uma troca de elétrons até que seja obtido o equilíbrio nos potenciais eletroquímicos de ambas as fases. Os valores dos potenciais químicos dos elétrons em várias substâncias são diferentes e, conseqüentemente, o potencial de Galvani entre diferentes metais e semicondutores em contato não são nulos.

Igualmente, se um condutor é colocado em contato com uma solução eletrolítica contendo os componentes de um sistema simples de redução consistindo de espécies iônicas de oxidação e redução, pela transferência de carga entre eles, o sistema atinge o equilíbrio quando o potencial eletroquímico torna-se igual ^{14, 15}.

Quando crescemos potenciostaticamente um filme fino semicondutor sobre um eletrodo metálico temos duas situações diferentes. Uma ocorre no momento em que

o eletrodo metálico é colocado em contato com a solução levando ao equilíbrio entre ambos conforme a figura 2.6.

A medida em que o filme é crescido obtemos um sistema do tipo **metallsemicondutor|solução**, onde o potencial eletroquímico de equilíbrio é estabelecido a cada instante. Uma representação esquemática da configuração final dos níveis de energia ao longo do sistema é mostra na figura 2.7.

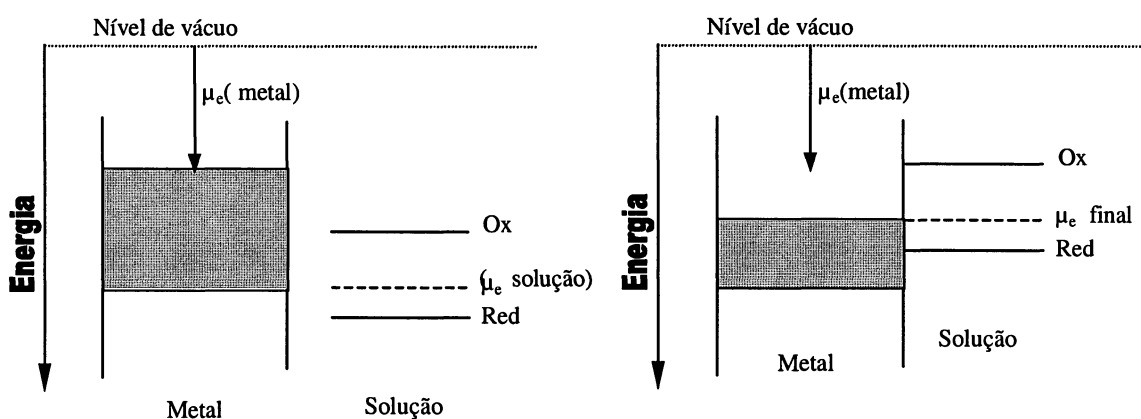


Figura 2.6 – Esquema simplificado das energias de um metal e de uma uma solução contendo um sistema de oxido-redução. Quando estão separados, o metal e a solução apresentam potenciais eletroquímicos (μ_e) diferentes. Quando as fases entram em contato seus potenciais eletroquímicos equilibram-se através da transferência de carga.

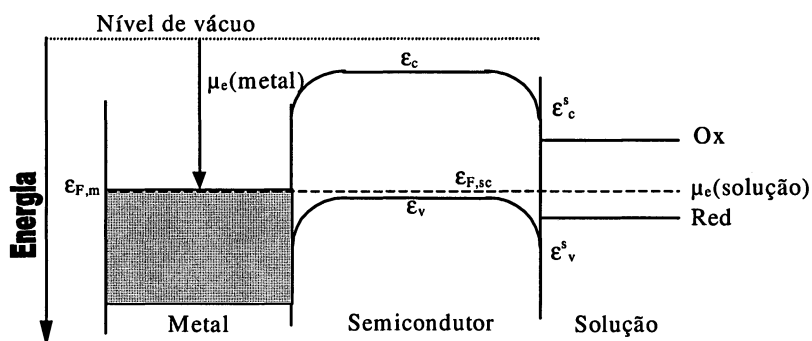


Figura 2.7- Esquema simplificado das energias ao longo de um sistema metallsemicondutor|solução em equilíbrio eletroquímico. A notação usada para indicar os níveis de energia no metal, no semicondutor e na solução isolados foi intencionalmente mantida mesmo após a formação do potencial eletroquímico de equilíbrio do sistema. O efeito de curvatura das bandas de valência e de condução próximo às interfaces do semicondutor é também representado.

2.5 Partículas metálicas imersas numa matriz semicondutora

K. E. Miyano et. al.¹⁶ estudaram a curvatura de banda de energia na interface de nanopartículas metálicas em uma matriz semicondutora. Tratando a partícula metálica como um bulk metálico localizado sobre um semicondutor, uma altura de potencial de barreira é estabelecido abaixo da partícula, conforme figura 2.8 (a).

A partir da partícula surge uma região de depleção, onde o potencial varia devido a altura da barreira. Os limites da região de depleção são mostrados na figura 2.8 (a) e são denominados $\Delta_{||}$ para limite lateral e Δ_{\perp} para limite transversal. Na figura 2.8 (b) é mostrado um corte transversal de um diagrama de superfícies equipotenciais geradas para uma partícula metálica, de formato cilíndrico, isolada e imersa em um semicondutor GaAs dopado tipo n. A extensão da região de depleção depende da dopagem do substrato e da altura da barreira de potencial e torna-se aproximadamente constante para partículas com diâmetros maiores que 30 nm.

Quando colocamos várias partículas na matriz, inicia-se um processo de interação entre seus potenciais. Para separações entre partículas menores do que o limite de depleção ocorre uma troca de estados de energia entre as partículas, alterando as propriedades semicondutoras do substrato.

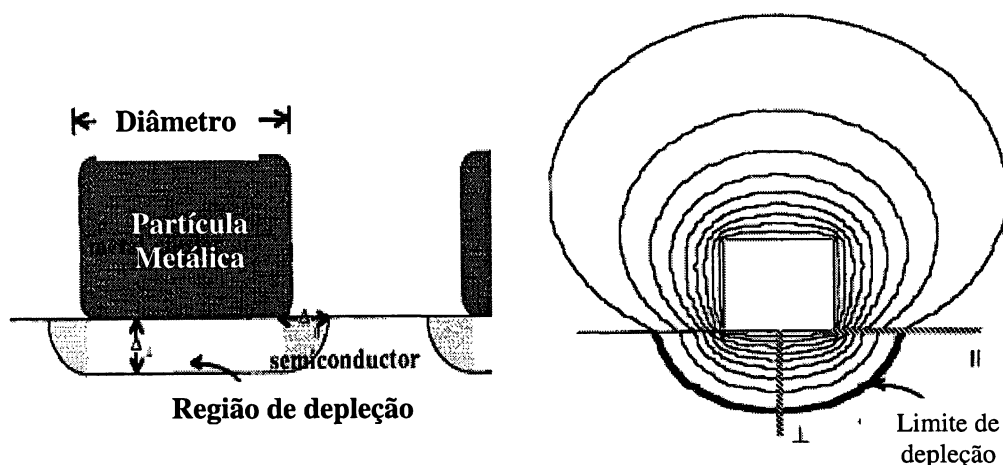


Figura 2.8 – Uma partícula metálica em contato com um semicondutor. (a) esquema mostrando a região de depleção. (b) Corte transversal de superfícies equipotenciais geradas para uma partícula metálica de formato cilíndrico em uma matriz GaAs tipo n.

2.6 Comentários

É importante salientar que neste trabalho a incorporação de quantidades controladas de Fe e Co nas soluções eletroquímicas não visa a dopagem do ZnSe, mas sim a eletrodeposição de uma matriz semicondutora de ZnSe (puro) intrínseco.

No entanto, tanto o Fe como o Co como dopantes são conhecidos como impurezas substitucionais ao Zn e formadores de níveis profundos ¹⁷. O teor de impurezas dos reagentes químicos utilizados e a eventual incorporação de algumas dessas impurezas presentes na solução eletroquímica simultaneamente à aplicação dos potenciais de redução dos íons de Zn e de Se serão considerados como possíveis contaminantes.

Este trabalho, não visou o estudo sistemático da química da solução eletrolítica, do processo de transferência de massa, dos efeitos de adsorção e reação na superfície do eletrodo. A otimização do processo de eletrodeposição e crescimento dos depósitos foi conseguida empiricamente através da variação sistemática de parâmetros experimentais de deposição (concentrações parciais dos reagentes, potenciais de redução, temperatura da solução eletroquímica, pH e tempo de depósito), usando as informações da literatura existente para a eletrodeposição de ZnSe, e monitorando e interpretando as análises químico-estruturais dos depósitos feitos.

Bibliografia

- ¹ JOHN B. RUSSEL. **Química Geral**. 2ª edição. São Paulo, Brasil. Editora : Makron Books do Brasil Editora Ltda, 1994. p. 1092.
- ² M.-L. BARTHE, G. HÉDIN. **Chimie Analytique – Méthodes Électrochimiques**. Paris: Librairie Armand Colin, 1973.
- ³ E. M. KAKUNO. **Estudo de Nanoestruturas magnéticas Co-Fe-Cu eletrodepositadas**, Brasil, 1997. Dissertação (Obtenção do título de Mestre em Ciências) – Dept. Física, Universidade Federal do Paraná.
- ⁴ D. POSADAS. **Introduccion a la Electroquímica**. Editora: Eva V. Chesneau, 1980.
- ⁵ V. S. BAGOTZKY. **Fundamentals of electrochemistry**. Editora: Plenum Press. New York. 1993
- ⁶ C.KÖNIGSTEIN, K. ERNST, M. NEUMANN. Electrodeposition of ZnSe. In: 10th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion, Bad Hofgastein, Austria. **Proceedings of the 10th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion**. Retirado do endereço eletrônico : <http://www.esqsec.unibe.ch/pub_1.htm>.
- ⁷ I. OHNO, K. WATANABE, H. NUMATA, M PAUNOUIC. Electrodeposition of ZnSe Metallic Compound. In: Symposium on electrochemically deposited thin films, 1993, Pennington NJ, USA. **Proceedings of the Symposium on electrochemically deposited thin films**, Editora: The Electrochemical Soc., 1993. Proceeding vol. 93-26.
- ⁸ E. GÓMEZ, E. VALLÉS. **J. Electroanal. Chem.** 421, p. 157, 1997.
- ⁹ E. GÓMEZ, E. PELAEZ, E. VALLÉS. **J. Electroanal. Chem.** 469, p. 139, 1999.
- ¹⁰ E. GÓMEZ, X. ALCIBE, E. VALLÉS. **J. Electroanal. Chem.** 475, p. 66, 1999.
- ¹¹ C. KITTEL. **Introduction to Solid State Physics**. Fourth edition. USA. Editora: John Wiley & Sons, Inc, p. 359, 1971.
- ¹² A. CONTINENZA, S. MASSIDDA, A. J. FREEMAN, **Phys. Rev. B.** 42, p. 2904, 1990.

- ¹³ P. K. LIM, D. E. BRODIE, **Can. J. Phys.** 55, 1641, 1977.
- ¹⁴ J. KORYTA, J. DVORÁK, L. KAVAN. **Principles of electrochemistry**. Second Edition. England. Editora: John Wiley & Sons Ltd, 1987
- ¹⁵ P. LEMASSON. **J. Crystal Growth**. 72, p. 405, 1985
- ¹⁶ K. E. MIYANO, D. M. KING, C. J. SPINDT, T. KENDELEWICS, R. CAO, Z. YU, I. LINDAU, W. E. SPICER. **Phys. Rev. B**. 43, p. 11806, 1991.
- ¹⁷ M. SUMA, M. GOLEWSKI, T. P. SUKOVA. **Phys. Rev. B**. 50, p. 8319, 1994.

Capítulo 3 - Experimental

3.1 - Eletrodeposição dos filmes

Todos os filmes foram eletrodepositados sob condições potencioestáticas sobre substratos consistindo de uma lâmina de aço inoxidável 316F comercial com espessura de 0,20 mm. Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados com um potencioestado/galvanostato (EG&G modelo 273A) controlado por um microcomputador, usando uma célula convencional de placas paralelas estacionárias. Placas de aço inoxidável com uma superfície retangular de 3,0 cm² de área (1,5cm x 2,0 cm) foram usadas como cátodo, enquanto como ânodo foi utilizado um disco de platina de 2,8 cm² de área. Como referência foi utilizado um eletrodo comercial de Ag/AgCl/ 1M KCl (Mettler-Toledo) e todos os potenciais apresentados neste trabalho são referentes a esse eletrodo de referência. Um esquema da célula eletroquímica utilizada é mostrada na figura 3.1.

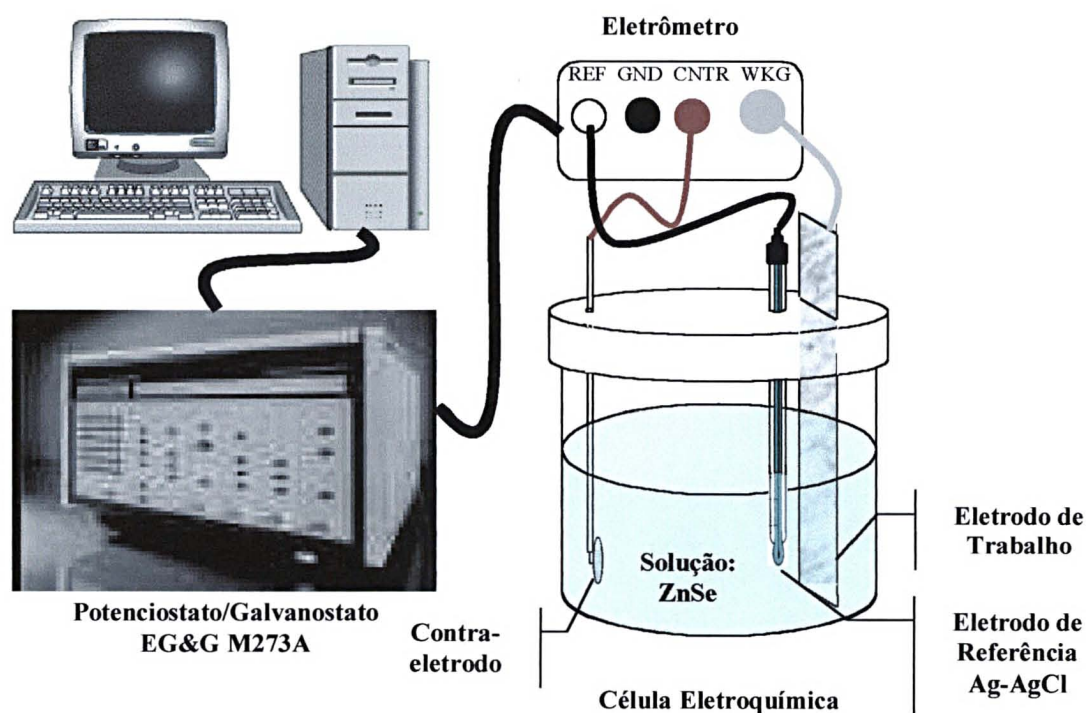


Figura 3.1 - Esquema de uma célula eletroquímica convencional de placas paralelas

Os substratos foram previamente lavados em álcool isopropílico sob ação de ultrassom durante 10 minutos para a eliminação de gorduras e resíduos pesados, sendo, em seguida, polidos mecanicamente com uma suspensão de polimento comercial de *alumina* de granulação 1 μm para reduzir riscos na superfície. Para eliminar óxidos e gorduras, eventualmente incorporadas durante o processo de polimento mecânico, os substratos retornavam ao álcool isopropílico em ultrassom por um tempo de mais 10 minutos.

As medidas de voltametria foram realizadas dando-se início a varredura em 0 mV na direção catódica até um potencial de -1500 mV e então retornando na direção anódica até o potencial de 0 mV, com uma taxa de 2 mV/s . Para cada medida foi realizada varredura em apenas um ciclo.

Filmes de ZnSe

As soluções eletrolíticas foram preparadas pela dissolução de $0,110\text{ g/l}$ (10^{-3} mol/l) de dióxido de selênio (SeO_2 , pureza $> 97\%$, marca *Fluka Chemika*) e $11,5\text{ g/l}$ ($200 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$) de sulfato de zinco ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, P.A., marca *Synth*) em água destilada. Todos os filmes foram depositados a uma temperatura entre $62\text{ }^\circ\text{C}$ e $65\text{ }^\circ\text{C}$ e o pH foi ajustado entre 2,2 e 2,5 pela adição de ácido sulfúrico para evitar a evolução de H_2 na amostra.

Os filmes foram depositados sob um potencial de -850 mV durante um tempo de 3600 segundos. Em seguida, lavados com álcool isopropílico e secados com um jato de ar quente.

Filmes Granulares ZnSe:Fe

Para o depósito de filmes granulares incorporando partículas de Fe na matriz semicondutora ZnSe, foi utilizada a mesma configuração descrita na seção anterior.

As amostras foram produzidas acrescentando-se diferentes quantidades de sulfato ferroso amoniacal $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, P.A. marca *Synth*), conforme descrito na tabela I.

Quantidade de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g/λ)	[Fe] na solução (mmol/λ)
0,049	$\frac{1}{8}$
0,098	$\frac{1}{4}$
0,196	$\frac{1}{2}$
0,392	1
3,921	10
19,607	50
39,214	100
78,428	200

Tabela I - Quantidade de sulfato amoniacal de ferro e concentração de Fe na solução

Observamos que, com a adição de Fe na solução, ocorreu evolução de uma maior quantidade de bolhas de H_2 na superfície do filme. A solução encontrada foi tornar a solução mais ácida, reduzindo o valor do pH para aproximadamente 1,8.

Os depósitos foram realizados sob um potencial de -1200 mV durante 3600 segundos.

Filmes Granulares ZnSe:Co

Para a produção de filmes granulares ZnSe:Co foram utilizados os mesmos valores de temperatura e pH que os usados nos filmes granulares de ZnSe:Fe. Foram preparadas soluções com as quantidades de sulfato de cobalto ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, P.A. marca *Synth*) variando conforme tabela II.

Quantidade de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g/λ)	[Co] na solução (mmol/λ)
0,035	$\frac{1}{8}$
0,070	$\frac{1}{4}$
0,140	$\frac{1}{2}$
0,281	1
14,055	50
56,220	200

Tabela II - Quantidade de sulfato de cobalto e concentração de Co na solução

Todos os filmes foram depositados em um potencial de -1200 mV durante 3600 segundos.

3.2 – Caracterização

As amostras foram analisadas por Difração de Raios-X (XRD) usando radiação $\text{Co K}\alpha$ ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$) na geometria de Bragg-Brentano. Sobre o tubo de raios-X foi aplicada uma tensão de 40 kV com uma intensidade de corrente de 20 mA. A infra-estrutura do Laboratório de Ótica de Raios-x e Instrumentação do Departamento de Física da UFPR foi utilizada nessas análises.

Medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) foram realizadas usando um sistema comercial VG ESCA3000 com uma pressão de 10^{-10} mbar, instalado no Laboratório de Superfícies e Interfaces - LSI. Bombardeando a superfície do filme com um feixe de íons de Ar^+ (3 a 5 keV, 5 μA) foram obtidos perfis da concentração elementar dos filmes em função do tempo de desbaste e, em consequência, da espessura da amostra. As medidas foram realizadas, inicialmente, sobre a superfície do filme como depositado, sendo, então, bombardeado pelo feixe iônico durante 15 minutos para cada nova medida. No total foram realizadas de quatro a cinco medidas com intervalos de 15 minutos entre cada uma. Os espectros foram coletados usando radiação Mg K_α (1253.6 eV) com uma resolução em energia de aproximadamente 0,8 eV e sensibilidade química de aproximadamente 1 at.%.

Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR usando um microscópio eletrônico JEOL 1200EX-II, operando em 120 kV. O substrato foi removido eletroquimicamente pela sua face posterior, usando uma solução aquosa de ácido nítrico (5% em volume) sob um potencial variando de +4000 mV a +1000 mV. As amostras foram cortadas em forma de discos com 3 mm de diâmetro utilizando-se um perfurador próprio para metais e, em seguida fixadas sobre lâminas de vidro utilizando uma fita adesiva condutora (cobre), para a obtenção do contato elétrico, conforme figura 3.2. A mesma fita adesiva usada para a fixação dos discos sobre a lâmina de vidro também foi aproveitada para confeccionar uma máscara circular, de forma que a solução agisse somente sobre uma área central do disco.

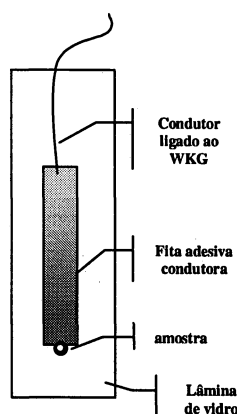


Figura 3.2 - Montagem da amostra para corrosão eletroquímica do substrato para análise TEM

O sistema utilizado no preparo das amostras para TEM é o mesmo utilizado no crescimento dos filmes (figura 3.1), porém, o eletrodo de trabalho (WKG) é submetido a um potencial positivo, ocorrendo, então o desbaste eletroquímico do substrato. Além das imagens em campo claro e em campo escuro, foram obtidas figuras de difração de elétrons das regiões analisadas.

Medidas DC de momento magnético, em um magnetômetro SQUID modelo MPMS-5S, foram realizadas no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do Departamento de Física da UFSCar em temperaturas entre 5 K e 300 K sob campos de até 50 kOe.

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas junto ao Grupo de Propriedades Ópticas do IFGW-UNICAMP utilizando-se um sistema micro-Raman Jobin-Yvon T64000, geometria de retroespalhamento da superfície da amostra, em temperatura ambiente, usando um detetor CCD. As condições experimentais permitiram uma resolução de 4 cm^{-1} . O laser usado foi de Ar^+ ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$ e $E = 2,41 \text{ eV}$), focalizado em uma região de aproximadamente $2 \mu\text{m}$.

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

4.1 Análise eletroquímica

Ciclovoltametrias (CVs) obtidas para as soluções contendo precursores dos sistemas Zn + Se, Zn + Se + Fe e Zn + Se + Co são mostradas nas figuras 4.1(a) e 4.1(b), respectivamente. A curva *a*, em ambas as figuras, é uma CV em uma solução contendo Zn 200 mmol/λ e Se 1 mmol/λ. A redução da mistura de ácido selenioso e Zn^{2+} inicia-se em -500 mV levando a formação de ZnSe. Após o início da redução de Zn, o rápido crescimento da corrente catódica é devido a evolução de hidrogênio que se sobrepõe a redução de Se em H_2Se^1 (equação [7] do capítulo 2). Varredura na direção anódica revela um forte efeito de dissociação do depósito.

A influência da concentração de Fe e Co na CV em uma solução de 200 mmol/λ Zn e 1 mmol/λ para diferentes concentrações de Fe e Co é vista nas curvas *b-d* e *e-g* nas figuras 4.1(a) e 4.1(b), respectivamente. Com o aumento da concentração de Fe e de Co na solução, ocorre uma mudança na posição do potencial de redução, caracterizada pela translação no ponto de inflexão de -500 mV para -800 mV. Essa mudança com a presença de ferro e cobalto na solução é significativa e altera o processo de nucleação, pois o fenômeno chamado *codeposição anômala* do zinco com metais do grupo do ferro^{2, 3, 4, 5} torna-se predominante e os potenciais de redução transladam para valores mais negativos simultaneamente a um ganho na energia livre na formação do composto com agrupamento de Fe e de Co. Quando a varredura muda para a direção anódica, a presença de Fe leva a um pico de dissociação da liga menos pronunciado que o observado para ZnSe puro e desloca o máximo do pico de oxidação para um potencial mais catódico. A inversão da varredura na presença do Co revela um comportamento mais complexo com uma evolução do máximo de oxidação em direção a potenciais mais catódicos para soluções de ¼ a 1 mmol/λ de Co.

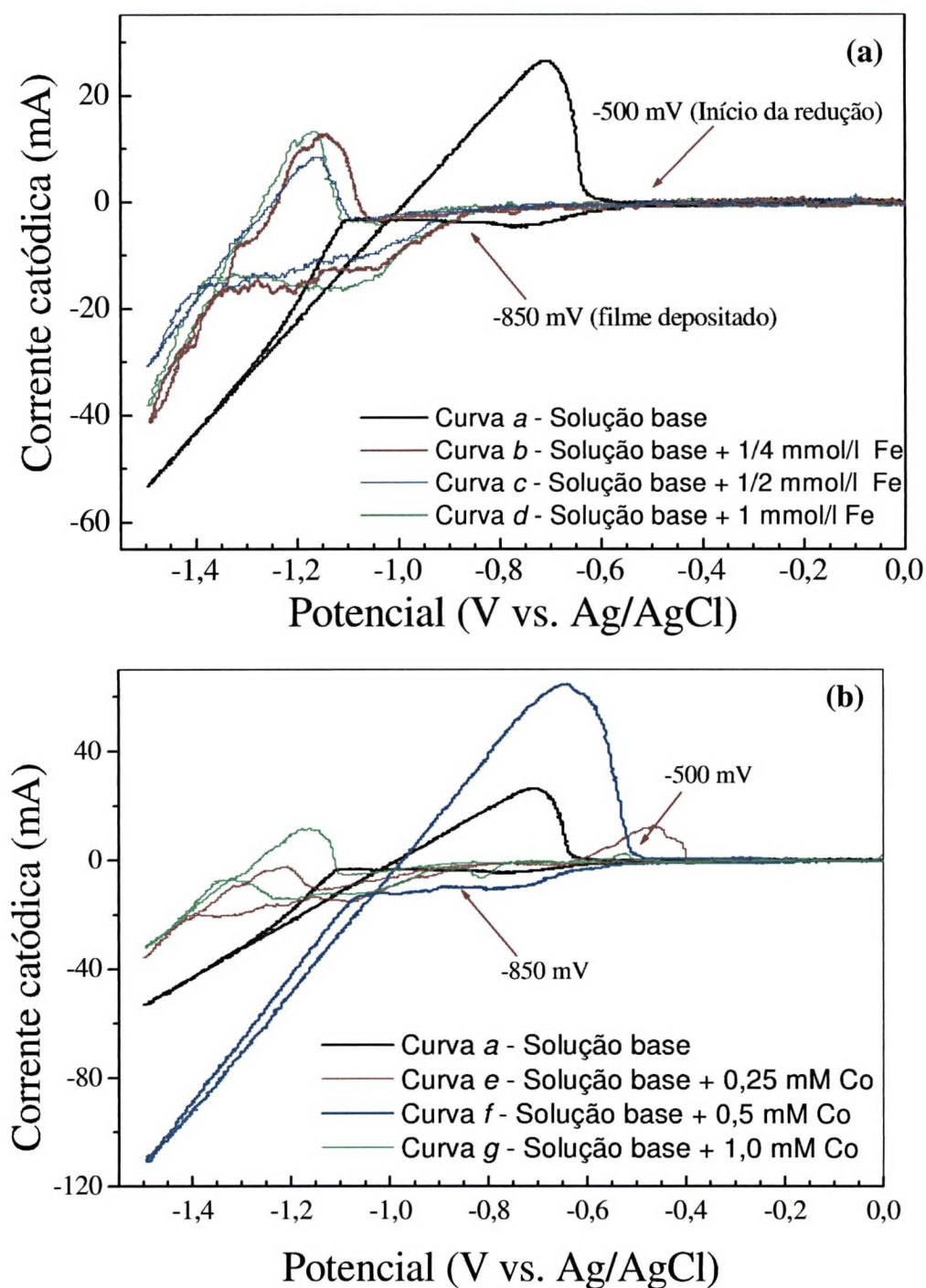


Figura 4.1 - CVs obtidas da solução base de ZnSe contendo 200 mM Zn + 1mM Se e de soluções acrescidas de diferentes concentrações de Fe (a) e Co (b)

As voltametrias foram realizadas sob luz ambiente, e a fotocorrosão deve também contribuir para a mudança dos potenciais de redução ^{6, 7}.

Nossos resultados estão de acordo com a literatura ^{8, 9} quando analisamos o diagrama de Pourbaix na figura 4.2, que mostra que é possível a eletrodeposição de ZnSe sobre eletrodo metálico imerso em solução ácida sulfatada sob a condição de que a concentração de H_2SeO_3 deve ser muito menor que de Zn^{2+} em uma região de potencial entre -220 e -1000 mV.

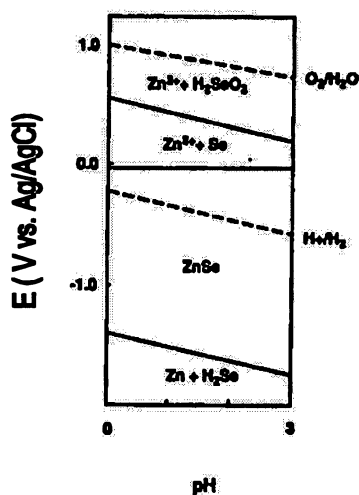


Figura 4.2 - Diagrama de Pourbaix para o sistema ZnSe-H₂O a 25 °C ⁸

Na figura 4.3 (a) e 4.3(b) são mostradas as curvas de corrente catódica normalizada contra o tempo normalizado (cronoamperometria) obtidas durante a eletrodeposição potencioestática realizada para os depósitos de filmes granulares ZnSe:Fe e ZnSe:Co, respectivamente. Comparamos nossas curvas com os resultados obtidos por D'Ajello ¹⁰ et al. que descreve o tipo de nucleação ocorrida, durante a eletrodeposição, em função da forma da curva. De acordo com estes resultados, vemos que as curvas obtidas a partir de soluções contendo Fe apresentam um processo de nucleação progressiva controlado por migração (reação). As amostras que contêm Co na solução também apresentam um processo de nucleação predominantemente progressiva controlado por migração (reação). No entanto, aumentando-se a concentração de Co dentro do intervalo investigado nesse trabalho, observa-se um

processo de nucleação inicialmente controlado por difusão e que, após um certo tempo passa a ser controlado por migração.

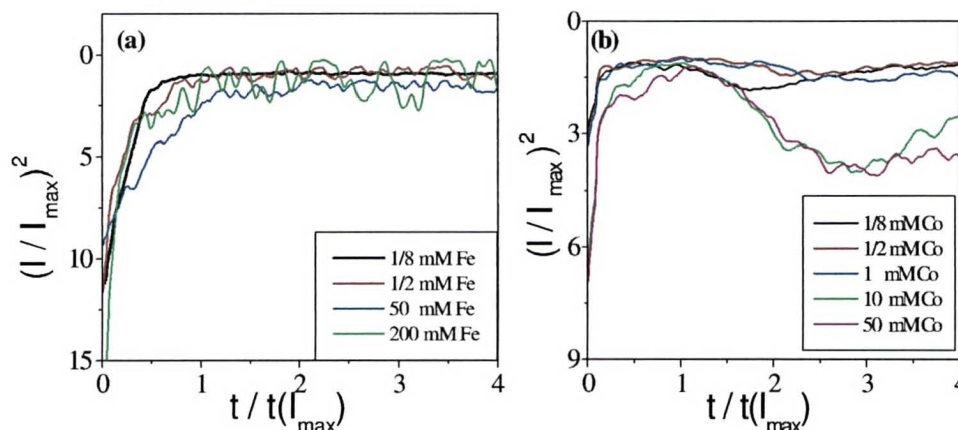


Figura 4.3 - Cronoamperometria para soluções contendo diferentes concentrações de Fe (a) e Co (b).

4.2 Difração de raios-X

A análise das medidas de difração de raios-X para as amostras da figura 4.4 revelam que os dois picos localizados em $50,98^\circ$ ($d = 2,079 \text{ \AA}$) e em $59,65^\circ$ ($d = 1,800 \text{ \AA}$) são associados ao substrato e dominam a figura de difração. Os picos que aparecem em $27,20^\circ$ ($d = 3,805 \text{ \AA}$) e em $34,56^\circ$ ($d = 3,012 \text{ \AA}$) são referentes a formação de Se (100) hexagonal e SeO_2 (211) tetragonal, respectivamente. A formação de ZnSe policristalino é evidenciada através do aparecimentos dos picos nas posições $31,64^\circ$ ($d = 3,283 \text{ \AA}$), $53,1^\circ$ ($d = 2,002 \text{ \AA}$) e $62,97^\circ$ ($d = 1,714 \text{ \AA}$) que são relativos as orientações (111), (220) e (311) da estrutura zincoblenda¹¹ do ZnSe (ver apêndice III).

Figuras de difração de vários filmes eletrodepositados como uma função da concentração de Co no eletrólito são mostradas na figura 4.4. Os três picos de reflexão do ZnSe não mudam significativamente com a adição de Co na solução. Os picos nas posições $48,47^\circ$ ($d = 2,030 \text{ \AA}$) e $60,88^\circ$ ($d = 1,776 \text{ \AA}$) correspondem as reflexões de Bragg apresentadas pela formação de Co (100) hexagonal e Co (002) cúbico¹¹. As

intensidades desses picos de reflexão exibem um mínimo para os filmes depositados com uma concentração de 1mmol/λ de Co na solução, onde esse resultado será analisado posteriormente. Na amostra contendo 1/8 mmol/λ aparece um pico situado em 30,46°, que não foi identificado.

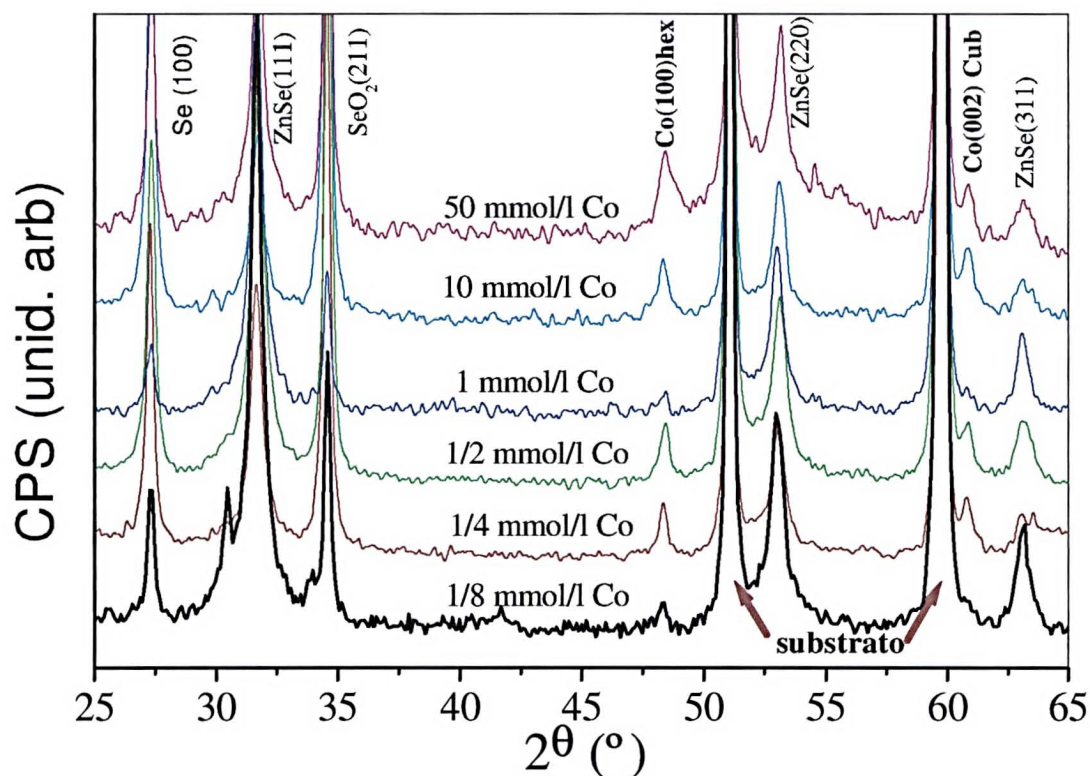


Figura 4.4 - Figuras de difração de raios-X mostrando os picos de difração em função da concentração de Co na solução.

As análises por difração de raios-x das amostras eletrodepositadas contendo Fe na solução mostram novamente que não ocorrem mudanças significativas na reflexão dos picos associados a formação de ZnSe, porém não é possível obter informações sobre o Fe depositado pois as reflexões esperadas coincidem exatamente com os picos referentes ao substrato, conforme mostrado na figura 4.5.

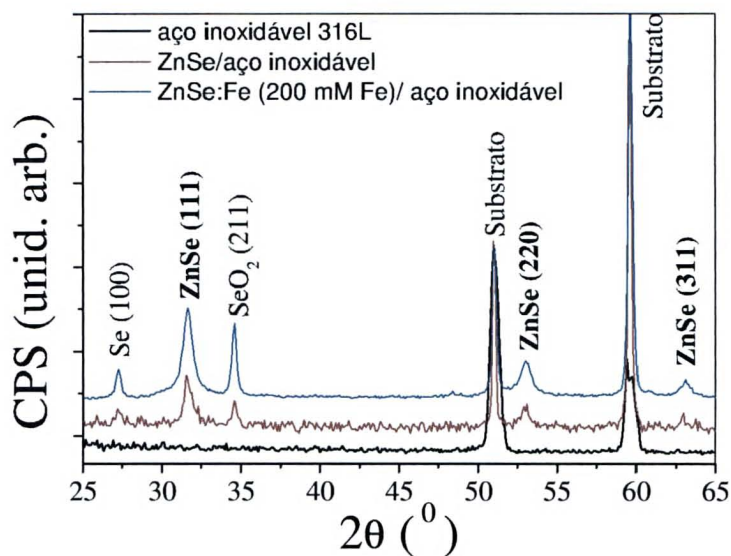


Figura 4.5 - Figuras de difração de raios-X mostrando que os picos da amostra depositada com Fe coincidem com os picos relativos ao substrato.

4.3 Espectroscopia de fotoelétrons

Microanálise por XPS indicam a presença de óxido superficial associado a um excesso de Se na superfície das amostras com um perfil de quantidade decrescente a partir da superfície em direção ao substrato. Detalhamento dos níveis de energia de Se_{3p} e Zn_{2p} a partir dos espectros obtidos em um depósito de ZnSe são mostrados na figura 4.6.

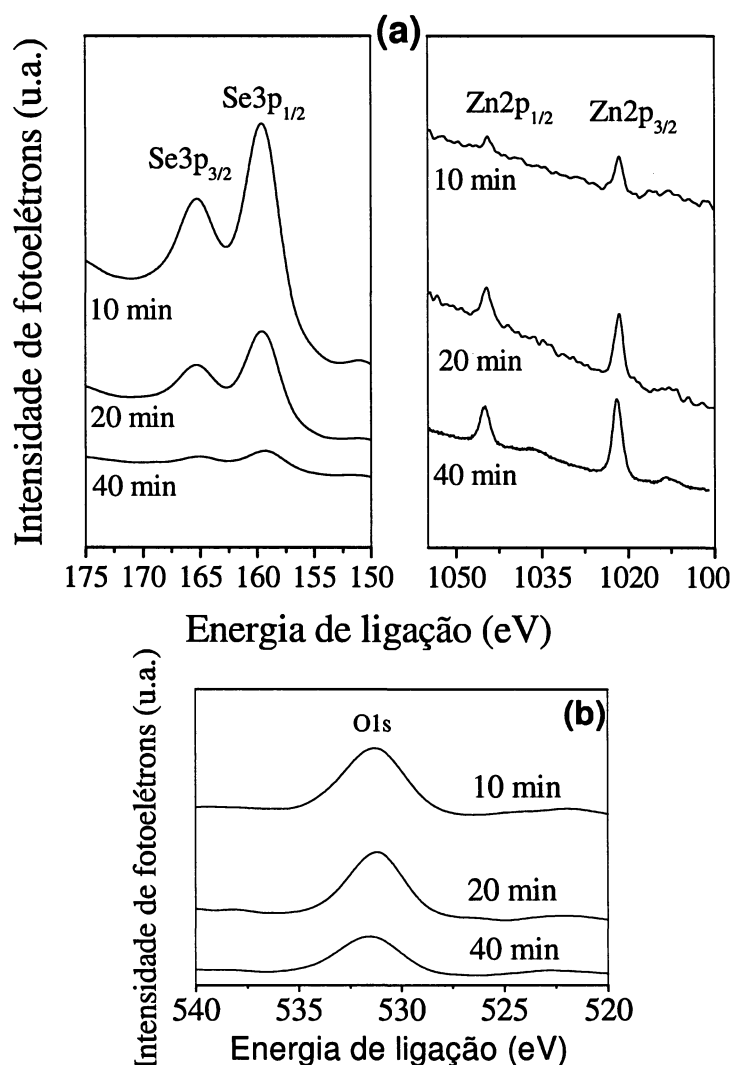


Figura 4.6 - Evolução da intensidade dos espectros Se_{3p} e Zn_{2p} em um depósito de ZnSe como uma função do tempo de desbaste. Em (b) vemos a diminuição na quantidade de oxigênio na amostra.

Observamos uma clara diminuição na intensidade dos fotoelétrons emitidos na região de energia do Se_{3p}, enquanto a região do Zn_{2p} apresenta um aumento de intensidade em função do tempo de desbaste por Ar⁺. É conhecido que Se e Zn tem uma taxa de corrosão muito similar, sob bombardeamento por íons de argônio em ZnSe policristalino¹². Na figura 4.6 (b) vemos o aparecimento do sinal do oxigênio 1s superficial que vai reduzindo sua intensidade conforme avançamos em profundidade. Utilizando a área dos picos e o fator de sensibilidade atômica de cada elemento (conforme apêndice II) podemos estimar uma relação entre as suas quantidades. Considerando que a quantidade de Se é igual a de Zn para a formação de ZnSe,

podemos calcular uma relação entre as quantidades de ZnSe e o excesso de selênio. Encontramos um aumento relativo para 28% na concentração do semiconductor na amostra após um tempo de desbaste de 40 minutos, conforme mostrado na figura 4.7.

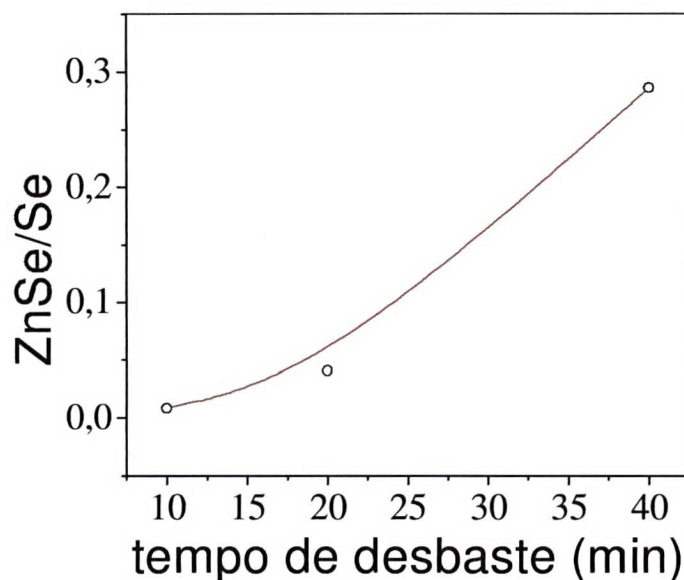


Figura 4.7 – Estimativa da concentração relativa de ZnSe com o excesso de Se obtida através do cálculo das áreas da figura 4.6 levando em conta o fator de sensibilidade atômica de cada elemento

Em uma análise das medidas de difração de raios-x da mesma amostra vemos as contribuições individuais do Se (100) e do ZnSe (111), conforme a figura 4.8. Calculando as áreas de cada pico de difração encontramos uma relação $\text{ZnSe}/(\text{Se}+\text{SeO}_2)$ igual a 3,13.

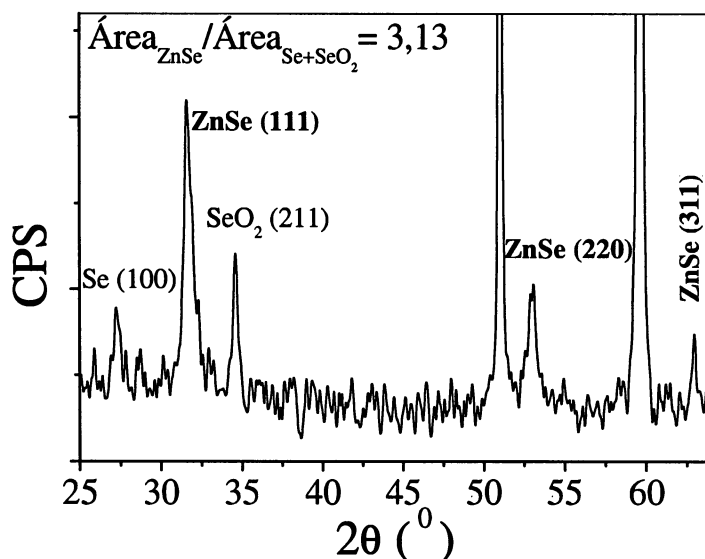


Figura 4.8 - Difração de raios-x mostrando relação entre os picos de difração para ZnSe e Se amorfo.

De modo a entender esses resultados é preciso lembrar que enquanto as medidas de difração raios-x sondam o volume dos depósitos (algumas dezenas de micrometros), as medidas de XPS sondam apenas uma camada superficial (alguns Ångströms). Cabe ainda salientar que os perfis de XPS realizados em filmes finos de ZnSe crescidos por MBE com espessura conhecida mostram que a taxa de desbaste mantidas sob as mesmas condições é de aproximadamente 100 Å por hora. Então, mesmo nos maiores tempos de desbaste usados em nossas medidas as sondagens ainda podem ser consideradas superficiais. Portanto, a indicação de um aumento para 28% na fração ZnSe/Se nas medidas de perfil de XPS para tempos maiores de desbaste e o valor de 3,13 obtido na razão das áreas dos picos de difração de ZnSe/Se sugerem fortemente a formação de ZnSe estequiométrico abaixo de uma camada superficial de Se. Visto de outra forma, esses resultados sobre a relação ZnSe/Se em função da espessura indicam que quando iniciamos o depósito temos a formação de ZnSe estequiométrico, ao passo que ao término de cerca de uma hora de deposição uma camada rica em selênio é formada. Uma explicação plausível para isso seria a de que o depósito torna-se progressivamente resistivo devido ao seu caráter semiconductor.

Assim, conforme sua espessura aumenta ocorre uma queda no potencial catódico efetivo ao longo da espessura do depósito em crescimento. Isso acarreta uma

diminuição dos valores de sobrepotencial para o depósito do zinco, criando então uma condição favorável a redução unicamente do selênio. Outra conclusão que pode ser obtida desses resultados é que o oxigênio presente na figura 4.6 (b) está predominantemente ligado ao Se formando SeO_2 , conforme identificado nas figuras 4.4 e 4.8.

Os experimentos de fotoemissão não possuem resolução suficiente para detectar a presença de Co em amostras produzidas com concentração de Co na solução, igual ou inferior a 10 mmol/λ.

Na figura 4.9 (a) mostramos uma seqüência de análises por XPS de uma amostra contendo 50 mmol/λ na solução. Na figura 4.9 (b) mostramos uma varredura detalhada nos picos identificados como sendo $\text{Se}3d_{5/2-3/2}$, $\text{Zn}2p_{3/2}$, $\text{Zn}2p_{1/2}$, $\text{Co}2p_{3/2}$ e $\text{O}1s$, onde, estranhamente, não aparece o pico relativo ao $\text{Co}2p_{1/2}$. Na figura 4.9(c) mostramos a variação percentual de selênio e seleneto de zinco calculada da mesma forma descrita anteriormente. Vemos que a concentração de selênio diminui com o tempo de desbaste, enquanto vamos obtendo um filme com elevada concentração de ZnSe. Na figura 4.9(b) é apresentada uma varredura em energia detalhando o sinal do oxigênio. Claramente, vemos que sua formação é apenas superficial, sendo rapidamente eliminado pelo feixe de Ar^+ . É importante salientar a ausência de evidências de contaminantes e de reação do cobalto com os outros elementos

Na figura 4.10 são mostradas medidas realizadas sobre uma amostra contendo 200 mmol/λ Co exposta as condições atmosféricas por um longo período, de modo a investigar o efeito de envelhecimento. Na figura 4.10(a) mostra-se uma varredura em todo o espectro de energia. Na figura 4.10(b) é mostrado a região do espectro do $\text{Se}3d$, onde vemos a presença do Se em duas vizinhanças químicas distintas – SeO_2 e ZnSe. O pico em menor energia de ligação indica o excesso de selênio da amostra que reduz-se drasticamente para camadas mais profundas, enquanto o pico em maior energia de ligação associado ao ZnSe aumenta de intensidade. Temos, ainda a região do espectro do $\text{Zn}2p$, onde vemos um efeito de oxidação superficial. Na mesma figura é mostrada a existência de Co claramente não metálico com evidência de oxidação. O sinal relativo ao oxigênio apresenta um comportamento complexo, indicando

diferentes compostos desconhecidos. Claramente, o envelhecimento ao ar degradou o depósito.

Na figura 4.11 vemos diversos espectros das medidas em uma amostra com 200 mmol/λ Fe. Percebemos o aparecimento do pico relativo ao oxigênio na superfície e que ocorreu incorporação de uma quantidade menor de Fe quando comparada com as medidas sobre a amostra que foi produzida com a mesma concentração de Co na solução. No geral, vemos comportamento similares ao já descritos para o depósito de ZnSe puro.

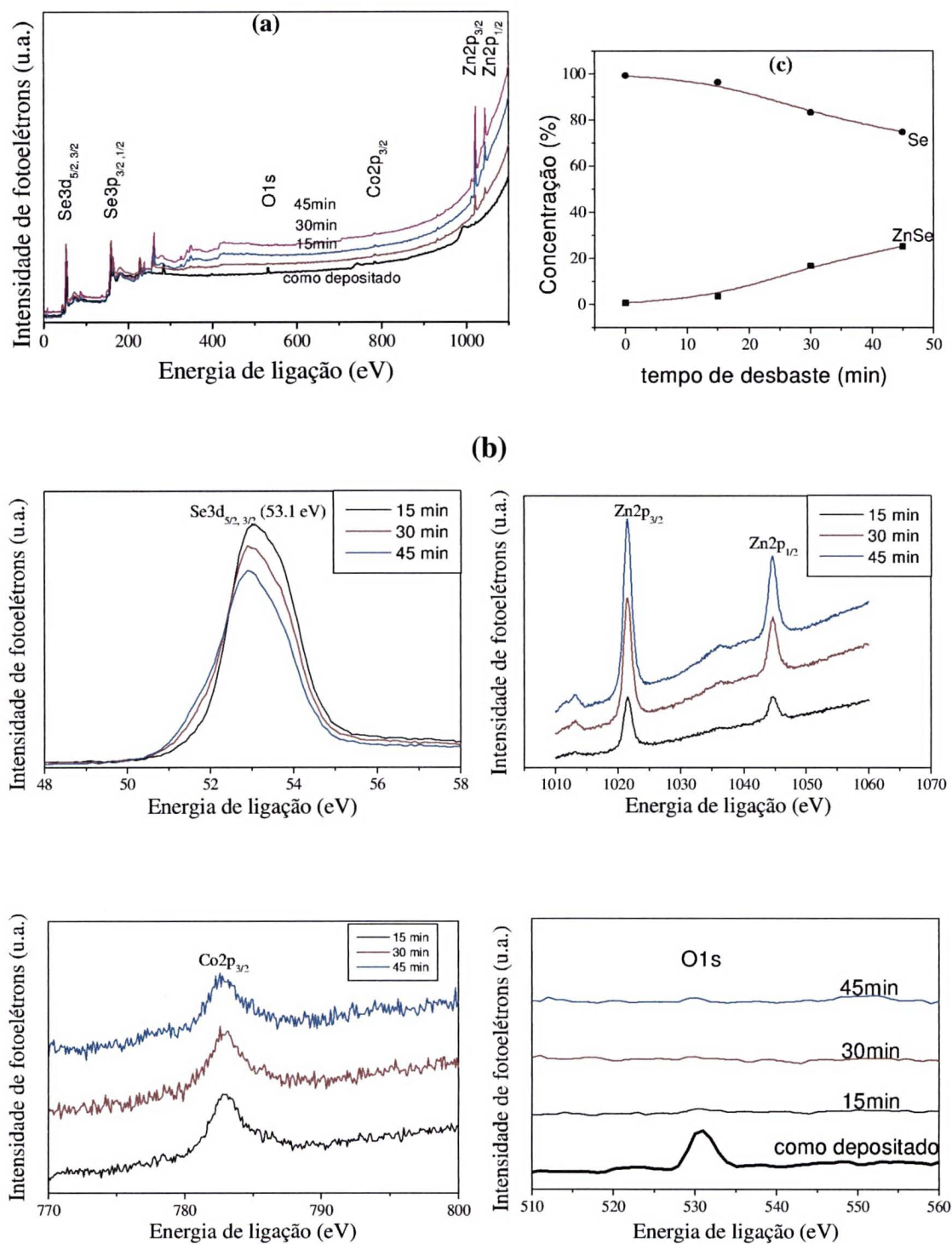


Figura 4.9 - Medidas de XPS em função do tempo de desbaste sobre uma amostra contendo 50mmol/λ Co na solução

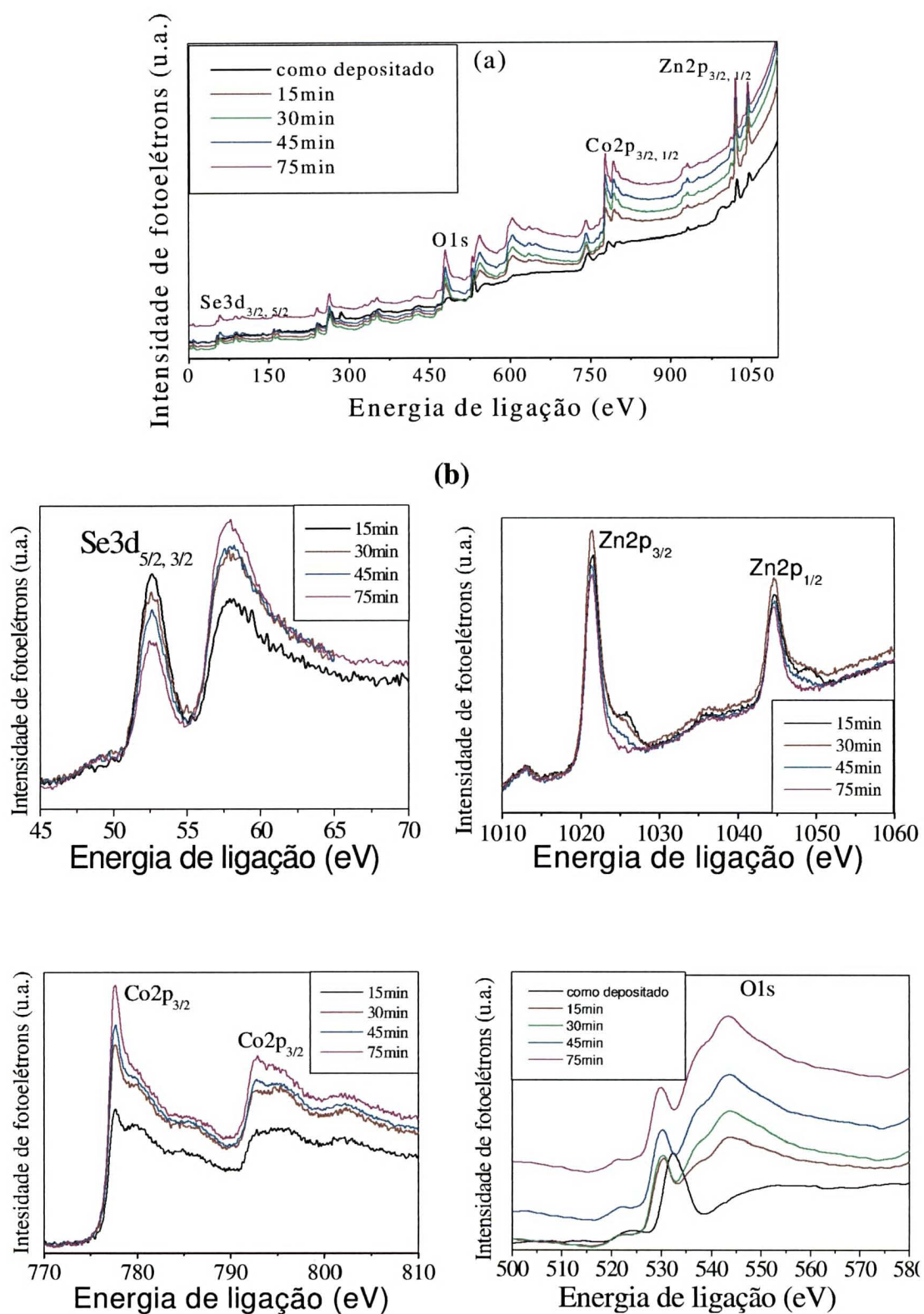


Figura 4.9- Medidas de XPS em função do tempo de desbaste em uma amostra contendo 200 mmol/L Co na solução.

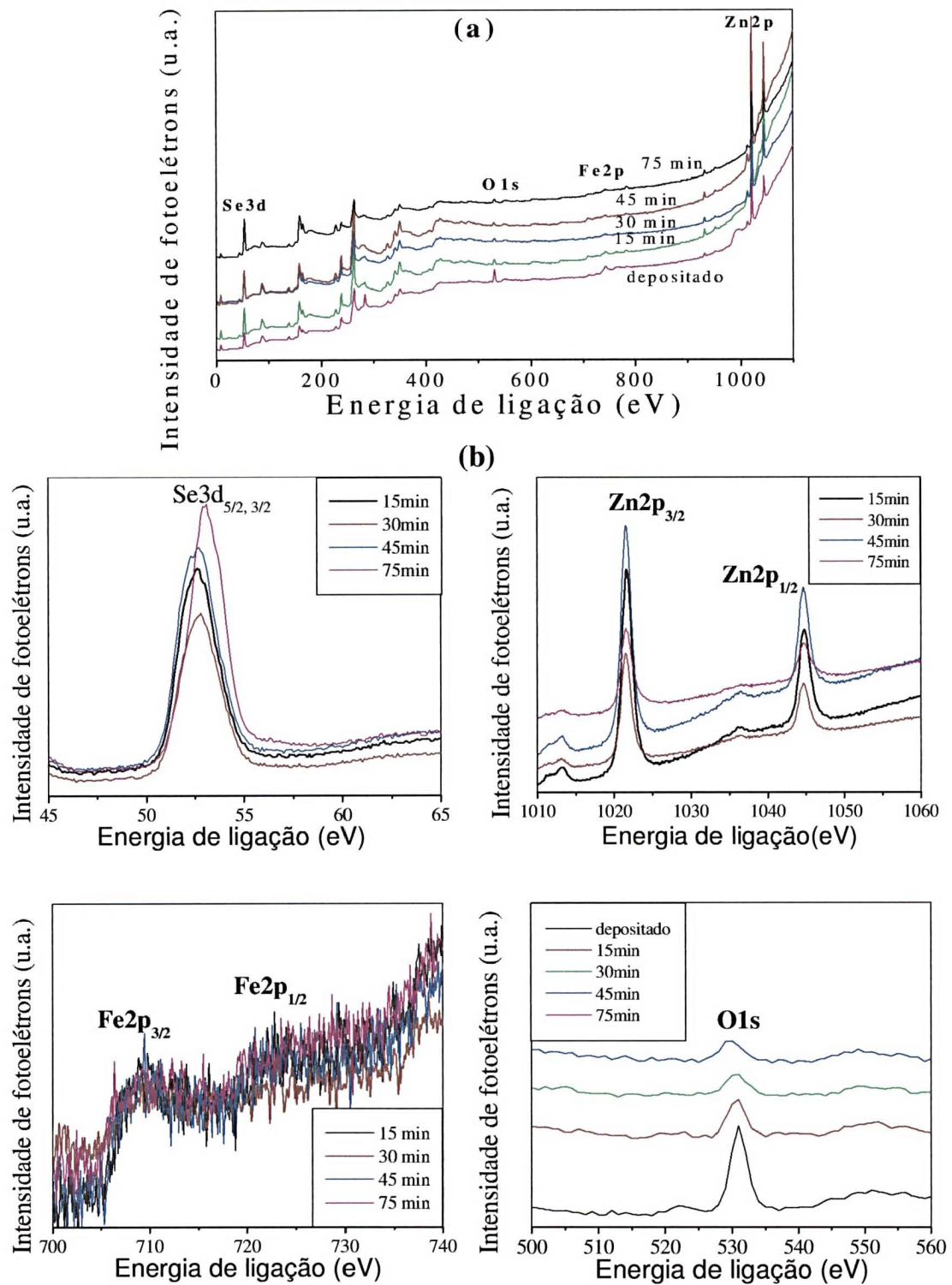


Figura 4.11 - Medidas de XPS em função do tempo de desbaste em uma amostra contendo 200 mmol/L Fe na solução base de ZnSe

4.4 Microscopia eletrônica de transmissão

Nas figuras 4.12(a) e 4.12(b) são mostradas uma imagem de microscopia eletrônica em campo claro de um depósito de ZnSe e a respectiva figura de difração de elétrons em área selecionada (Selected Area Electron Diffraction - SAED), onde anéis de difração do ZnSe são identificados.

Imagens em campo claro de filmes depositados com as soluções de $\frac{1}{4}$ mmol/ λ Fe, $\frac{1}{4}$ mmol/ λ Co, 1mmol/l Fe e 1 mmol/ λ Co são mostradas nas figuras 4.13(a), 4.13(b), 4.14(a) e 4.14(b), respectivamente. As imagens de campo claro foram obtidas com e sem a abertura da objetiva, não apresentando mudanças significativas no contraste, para a mesma área analisada. Isso significa que o contraste nas imagens é devido a diferenças de densidade eletrônica e não um efeito de espessura. Portanto, as regiões escuras nas imagens são associadas com regiões segregadas, ricas em Fe e Co.

Claramente, há alguma percolação das zonas ricas em metal ferromagnético na matriz de ZnSe policristalina e uma larga distribuição de tamanho de partículas magnéticas. Depósitos com partículas ricas em Fe ou Co fisicamente mais dispersas e desacopladas foram produzidas em soluções com concentrações parciais abaixo de 1mmol/ λ Fe ou 1mmol/ λ Co. As partículas ricas em Fe exibem contornos mais bem definidos e arredondados, enquanto as partículas ricas em Co possuem contornos menos definidos e maior conectividade entre si. Muitas áreas das amostras foram analisadas. As distribuições de tamanhos das partículas mostradas são representativas e serão relacionadas em uma tabela adiante.

Figuras de difração das mesmas áreas analisadas são mostradas nas figuras 4.14(c) para $\frac{1}{4}$ mmol/ λ Fe e 4.14(d) para $\frac{1}{4}$ mmol/ λ Co. Claramente, os anéis de difração revelam um caráter policristalino da matriz e das partículas. Anéis de difração do ZnSe, α -Fe e Co foram identificados sem qualquer evidência de compostos intermediários. Anéis difusos associados com Se quase amorfo também são observados. Contudo, o simples efeito de aquecimento provocado pelo feixe de elétrons durante as análises promove a desvanecimento desses halos difusos, indicando um fácil processo de dissolução do Se da superfície.

O processo de agrupamento das partículas magnéticas abaixo do limiar de percolação é um processo de difusão, crescimento de nucleação e segregação em que o tamanho final das partículas dependem fortemente das condições de síntese e não da quantidade de material ferromagnético na solução. Agrupamentos dispersos com larga distribuição de tamanho são observados para filmes de espessura micrométrica obtidos a partir de soluções com menos que 1 mmol/λ Fe e 1mmol/λ Co, sob as condições descritas no capítulo 3.

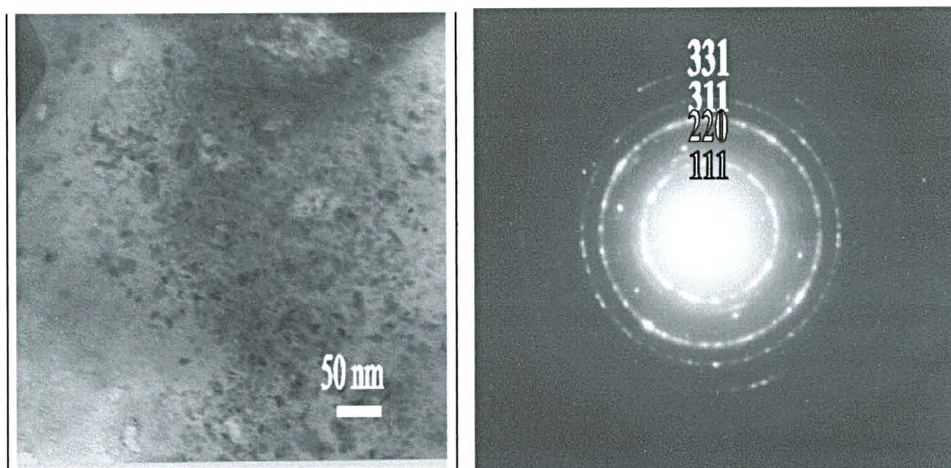


Figura 4.12 – (a) Imagem em campo claro de uma amostra pura ZnSe e (b) a figura de difração de elétrons da mesma área selecionada.

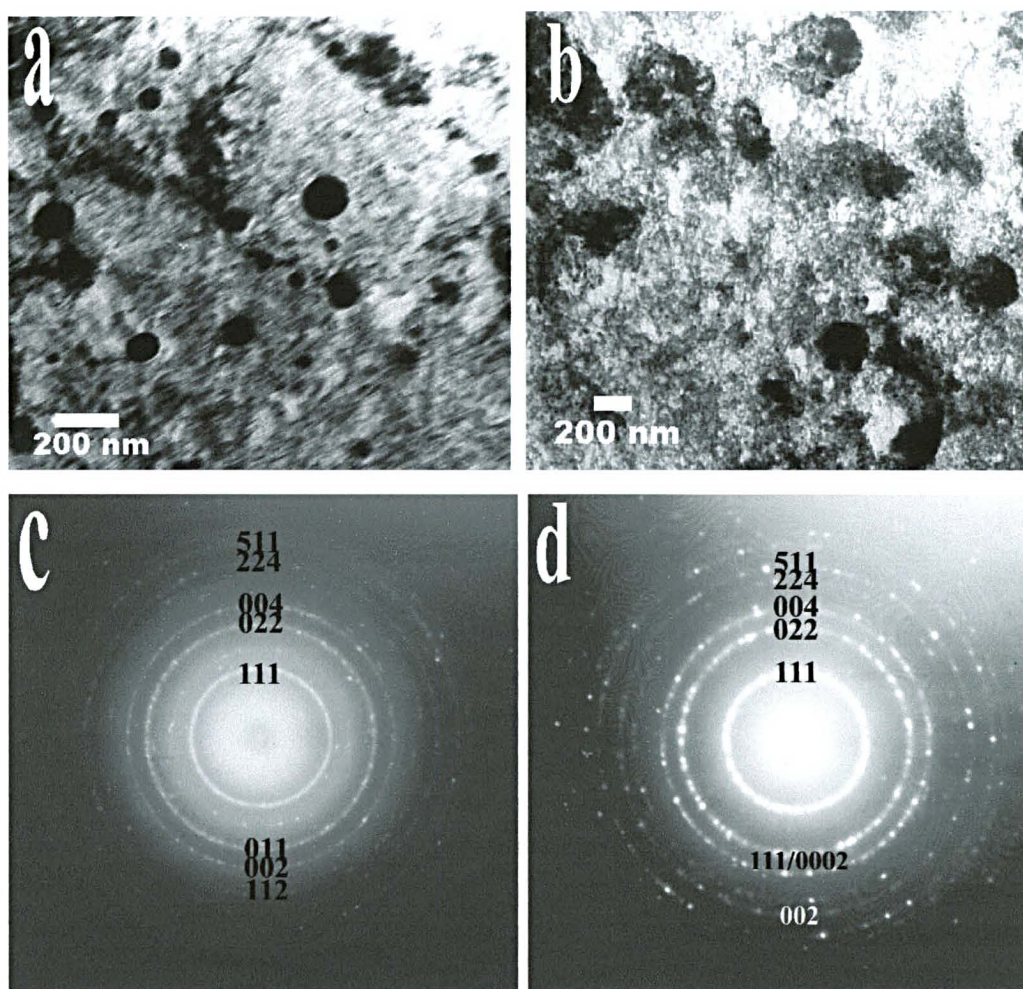


Figura 4.13 – Imagens em campo claro de filmes depositados a partir de soluções contendo $\frac{1}{4}$ mmol/L Fe (a) e $\frac{1}{4}$ mmol/L Co (b). As figuras SAED mostradas em (c) e (d) correspondem às áreas mostradas em (a) e (b), respectivamente.

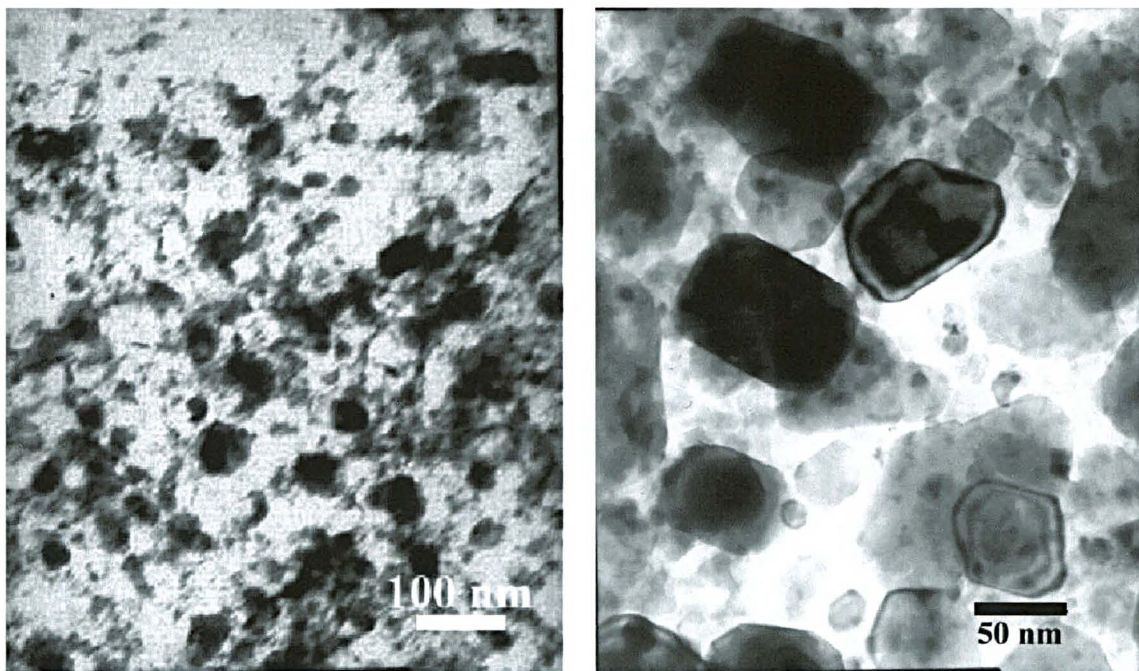


Figura 4.14 – Imagens em campo claro de filmes depositados a partir de soluções contendo 1 mmol/λ Fe (a) e 1 mmol/λ Co (b)

4.5 Medidas magnéticas

Medidas magnéticas de filmes granulares ZnSe:Fe e ZnSe:Co destacados dos substratos, realizadas no magnetômetro SQUID geraram os ciclos de histerese em temperaturas de 5 K e 300 K mostrados nas figuras 4.15 e 4.16. As curvas mostram características típicas de uma distribuição aleatória de agrupamentos com fraca interação magnética entre si. Por TEM, observa-se que a grande maioria dos agrupamentos de Fe e Co são muito maiores que o tamanho crítico para um comportamento magnético tipo monodomínio ($< 300 \text{ \AA}$). Então, podemos dizer que a resposta magnética dos depósitos é devida a partículas multidomínio, o que explica porque os campos coercivos são pequenos ¹³. A pequena remanência e seu valor aproximadamente constante com a temperatura sugerem que o eventual acoplamento magnético entre as partículas é fraco e ocorre via interação dipolar ¹⁴. A dependência em temperatura das curvas de magnetização “zero-field-cooling” (ZFC) e “field-cooling” (FC), mostradas nas figuras 4.16(c) e 4.16(d) também revelam características de uma distribuição aleatória de partículas com fraca interação magnética. A existência de pequenas partículas é evidenciada pelo fato de que a curva FC cresce, enquanto que a curva ZFC decresce a medida que temperatura diminui. A existência de grandes agrupamentos é confirmada pela enorme largura do pico da curva ZFC. Isto está de acordo com as características micromorfológicas observadas na análise por TEM.

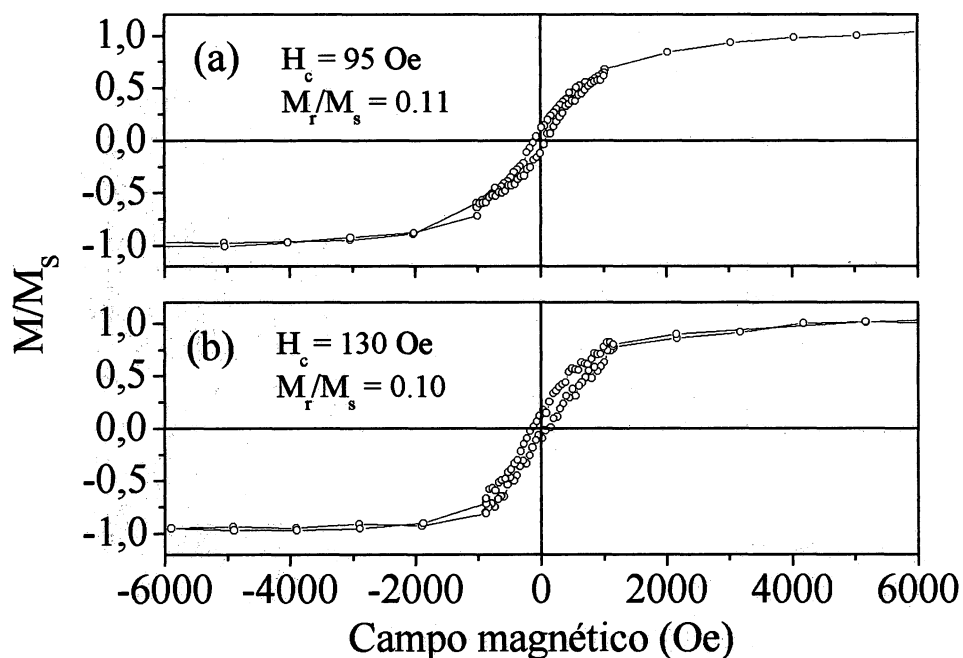


Figura 4.15 - Ciclos de histerese medidos em 5K para filmes depositados a partir de soluções contendo 1 mM Co (a) e 1 mM Co (b). São dados o campo coercivo H_c e a razão de remanência M_r/M_s .

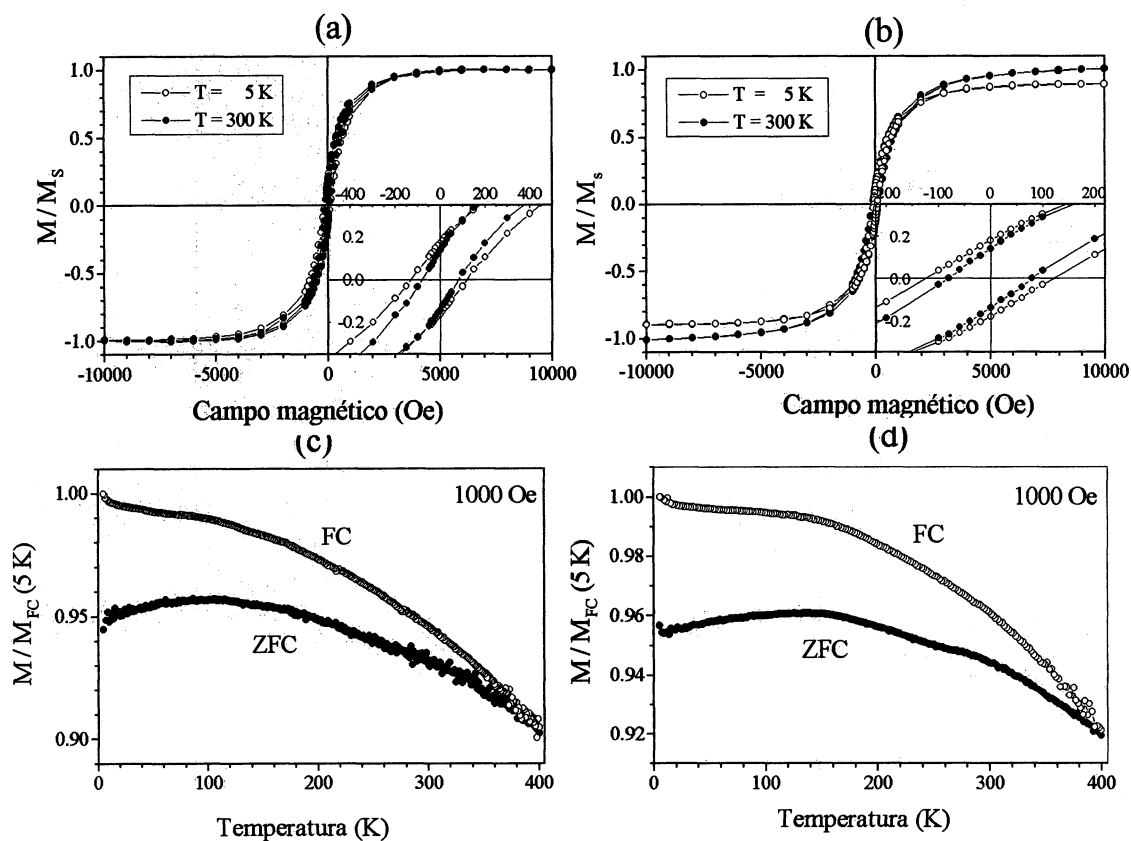


Figura 4.16 - Ciclos de histerese obtidos em 5K e 300 K para os filmes obtidos de soluções com (a) 1/8 mmol/l Fe e (b) 1/8 mmol/l Co. Magnetização ZFC e FC são mostradas em (c) e (d), respectivamente

A tabela I relaciona o diâmetro médio das partículas medidas a partir das imagens TEM e do comprimento de coerência (denominaremos tamanho médio do cristal) ao longo da direção normal a superfície dos filmes obtido pela lei de Scherrer das medidas XRD para alguns depósitos obtidos com concentrações diluídas de Fe e Co que levam a uma rede de partículas não percoladas, juntamente com os respectivos valores de campo coercivo. Enquanto o tamanho médio L do cristal ao longo da direção de crescimento do depósito, que foi calculado usando a fórmula de Scherrer (apêndice II) para pico de difração do Co(100) hexagonal na figura 4.4, diminui por um fator 0,5 para soluções contendo 1/8 mmol/ λ a 1 mmol/ λ Co, o diâmetro médio D das partículas, obtido por medidas de TEM, exibem um comportamento menos evidente como uma função da concentração de Co. De fato, as partículas apresentam uma grande distribuição de tamanho médio, como ocorre com a distribuição bi-modal de tamanho para a amostra produzida em solução com 1 mmol/ λ Co. O volume médio das partículas estimado a partir de parâmetros morfológicos para partículas de formato cilíndrico encontra-se compreendido entre $3 \times 10^6 \text{ nm}^3$ e $2 \times 10^4 \text{ nm}^3$. O valor do campo coercivo muda lentamente com o aumento do volume médio sem relação direta com a concentração de Co.

[Co] na solução (mmol/ λ)	Tamanho médio do cristal L (nm)	Diâmetro D (nm)	Campo coercivo H_c (Oe)
0.125	73	80	123
0.250	74	240	95
0.500	50	17	124
1.000	35	15 / 110	130

Tabela I - Relação entre o tamanho médio do cristal L e o tamanho médio da partícula D em função da concentração de Co na solução.

4.6 Espectroscopia Raman

A figura 4.17 apresenta as medidas realizadas por espectroscopia Raman de quatro amostras ZnSe:Fe eletrodepositadas sob diferentes condições:

- (a) ZnSe depositado em – 850 mV;

e ZnSe:Fe depositado sob um potencial periodicamente pulsado :

(b) –850 mV (1s) e –1100 mV (0,1s), solução contendo 1mmol/L Fe;

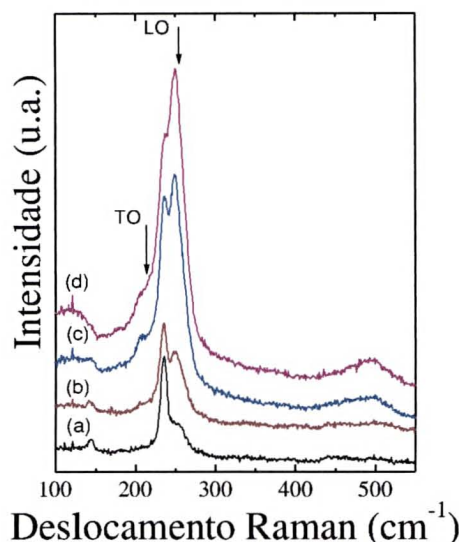


Figura 4.17 - Espectro de espalhamento Raman de ZnSe puro (a) e de ZnSe-Fe depositado sob várias concentrações de Fe na solução (b)-(d).

(c) –850 mV (1s) e –1100 mV (0,1), solução contendo 100mmol/L Fe;

(d) –850 mV (1s) e –1100 mV (1s) , solução contendo 100mmol/L Fe.

Um aumento na incorporação de Fe nas amostras de (b) para (d) é esperado. Os espectros foram deslocados verticalmente para uma melhor visualização. Para todos os espectros mostrados na figura 4.17 podemos observar uma estrutura em 252 cm^{-1} , atribuída ao fônon ótico longitudinal (Longitudinal Optical – LO) da matriz ZnSe, e uma outra pequena estrutura devida ao modo ótico transversal (Transversal Optical – TO) localizada em 205 cm^{-1} . De acordo com a literatura , ambos os modos são esperados para o ZnSe puro cristalino¹⁵. O pico localizado aproximadamente em 235 cm^{-1} pode ser atribuído a uma fase trigonal do Se^{16, 17}, devido ao excesso de Se encontrado por técnicas anteriores (XRD, XPS, TEM). Modos de segunda ordem 2TA(X) podem ser observados, mais claramente para as amostras ZnSe e ZnSe: Fe diluído, em aproximadamente 140 cm^{-1} . Com o crescimento da quantidade de Fe o espectro torna-se mais pronunciado na região de 150 cm^{-1} , indicando um crescimento na desordem das amostras, visto que esses modos são conhecidos como ativados por

desordem. Todavia, a característica mais evidente da figura 4.17 é o crescimento na intensidade de espalhamento dos modos LO e TO para o ZnSe com o aumento da quantidade de Fe. Um crescimento equivalente na intensidade do modo LO de segunda ordem do ZnSe também pode ser observado em 500 cm^{-1} . Medidas feitas por XRD, XPS e TEM não apresentam evidências de formação de compostos intermediários e, conseqüentemente, não são esperadas mudanças no “gap” do material. Como pode-se excluir efeitos de ressonância, então atribui-se o aumento da intensidade espectral em nossas amostras a um efeito de interface, o chamado “*Surface Enhanced Raman Scattering – SERS*” do ZnSe devida a formação de grãos de Fe dentro da amostra. Atribuímos esse efeito a excitação ressonante dos plasmons superficiais nos agrupamentos de Fe. Como as posições e larguras dos picos TO-LO do ZnSe permanecem praticamente inalteradas para todas as amostras, compostos intermediários do tipo $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ mais uma vez não são esperados estarem presentes em nossas amostras ¹¹. Estudos anteriores mostram que a presença de superfícies rugosas é uma condição necessária, mas não suficiente, para um grande fator de aumento de intensidade espectral ^{18, 19}. Um crescimento da incorporação de Fe e, conseqüentemente, um aumento de área de interface e rugosidade é esperado nas amostras iniciando em (b) para (d), como mostrado nas análises de TEM. A região entre 180 cm^{-1} e 320 cm^{-1} de cada espectro da figura 4.16 foi ajustada usando formas de linha Lorentzianas para obter a posição na frequência, a largura de linha e a intensidade integrada de cada pico. Conseguimos com isto os fatores de amplificação. Um fator de amplificação de aproximadamente 8 para o modo ZnSe-LO foi encontrado para a amostra com maior concentração de Fe na solução (d), em comparação com a amostra de ZnSe puro.

Embora o espectro Raman para as amostras ZnSe:Co seja muito similar ao das amostras ZnSe:Fe, não foi observado o efeito SERS. Uma das razões possíveis é a diferença nos tamanhos médios das partículas e, conseqüentemente, na morfologia do filme. Tal correlação foi demonstrada para SERS em moléculas adsorvidas em esferas de Ag de diferentes tamanhos e formas ¹⁴. Em nosso caso, soluções contendo $\frac{1}{4}$

mmol/λ Fe, por exemplo, dão origem a agrupamentos de Fe com tamanho médio de aproximadamente 95 nm com contornos claros e forma arredondada. Por outro lado, em soluções contendo ¼ mmol/λ Co, as partículas de Co mostram contornos difusos e um tamanho médio de aproximadamente 250 nm.

Já o aparecimento de uma fase trigonal para o Se (235 cm^{-1}) concorda com as medidas realizadas por XPS, XRD e TEM, porém não foi possível mostrar a formação de dióxido de selênio (SeO_2) pois o feixe de laser excita camadas mais profundas da amostra.

Espectros de medidas de espalhamento Raman feitas em uma amostra crescida em solução contendo 50 mmol/λ Co, para diferentes tempos de exposição ao feixe de laser são mostrados na figura 4.18. Os picos indicados pela seta são relacionados a fase trigonal do Se. Enquanto os modos LO e TO do ZnSe praticamente mantêm suas intensidades posições e larguras, a intensidade do modo do Se em 235 cm^{-1} diminui como uma função do tempo de exposição ao laser incidente. Em destaque na figura 4.18 é mostrada a intensidade integrada do pico do Se trigonal contra o tempo de exposição ao feixe. A dependência da intensidade do pico de Se com o tempo de exposição, mostra um comportamento de decaimento exponencial (conforme a curva sólida). A intensidade do feixe incidente é de aproximadamente 10^5 W/cm^2 ; ou seja, bem mais intenso comparativamente ao usado nas medidas realizadas anteriores. Assim, atribuímos a queda na intensidade do pico a uma remoção do excesso de Se presente na amostra.

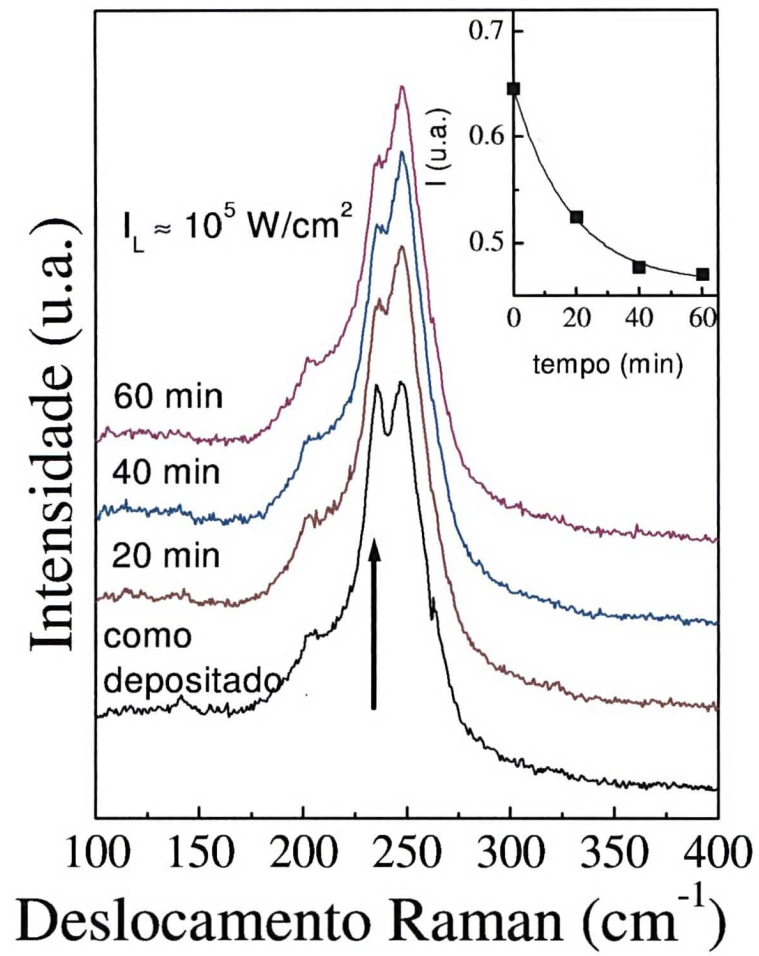


Figura 4.18 - Espectro de espalhamento Raman medido a temperatura ambiente sobre uma amostra crescida de uma solução contendo 50 mM Co.

Bibliografia

- ¹ R. CHANDRAMOHAN, C. SANJEEVIRAJA, AND T. MAHALINGAM, **Phys. Status Solidi A**, 163, R11, 1997.
- ² E. GÓMEZ, E. PEAEZ, AND E. VALLÉZ, **J. Electroanal. Chem.** 469, p. 139, 1999.
- ³ E. GÓMEZ, E. PEAEZ, AND E. VALLÉZ, **J. Electroanal. Chem.** 469, p.66, 1999.
- ⁴ E. GÓMEZ AND E. VALLÉZ, **J. Electroanal. Chem.** 421, p. 157, 1997.
- ⁵ M. L. ALCALA, E. GÓMEZ, AND E. VALLÉZ, **J. Electroanal. Chem.** 370, p. 73, 1994.
- ⁶ C. NATARAJAN, G. NOGAMI, M. SHARON. **Thin Solid Films.** 261, p. 44, 1995.
- ⁷ K. K. MISHRA, K. RAJESHWAR. **J. Electroanal. Chem.** 273, p. 169, 1989.
- ⁸ V. KRISHNAN, D. HAM, K. K. MISHRA, K. RAJESHWAR. **J. Electrochem. Soc.** 139, p. 23, 1992.
- ⁹ A.P. SAMANTILLEKE, M. H. BOYLE, J. YOUNG, I. M. DHARMADASA, **J. of Materials Science: Mater. In Electronics.** 9, p. 231, 1998.
- ¹⁰ P.C.T. D'AJELLO, M. A. FIORI, A. A. PASA, Z. G. KIPERVASER. **J. Electrochem. Soc.** 147, p. 4562, 2000.
- ¹¹ ICDD database 1999 (formerly JCPDS).
- ¹² I. M. DHARMADASA, C. J. BLOMFIELD, G. E. GREGORY, B. C. CAVENETT, K. A. PRIOR, AND J. SIMPSON, **Surf. Interface Anal.** 21, p. 718, 1994.
- ¹³ Y. D. PARK, A. WILSON, A. T. HANBICKI, J. E. MATTSON, T. AMBROSE, G. SPANOS, B. T. JONKER. **Appl. Phys. Lett.** 78, p. 2739, 2001.
- ¹⁴ X. BATLLE, V. FRANCO, A. LABARTA, K. O'GRADY, **J. Appl. Phys.** 88, p. 1576, 2000.
- ¹⁵ C. -L. MAK, R. SOORYAKUMAR, B. T. JONKER, G. A. PRINZ. **Phys. Rev. B.** 45, p. 3344, 1992.
- ¹⁶ V. V. POBORCHII, A. V. KOLOBOV, K. TANAKA. **Appl. Phys Lett.** 72, p. 1167, 1998.
- ¹⁷ D. DREWS, A. SCHENEIDER, D. R. T. ZAHN, D. WOLFFRAMM, D. A. EVANS. **Appl. Surf. Sci.** 104/105, p. 485, 1996.

¹⁸ Para maiores detalhes ver: MARTIN MOSKOVITS, *Rev. Mod. Phys.* 57, p. 783, 1985.

¹⁹ P. G. CAO, J. L. YAO, B. REN, B. W. MAO, R. A. GU, Z. Q. TIAN, *Chem. Phys. Lett.* 316, p. 11, 2000.

Capítulo 5 – Conclusões

As conclusões deste trabalho podem ser apresentadas em diferentes etapas: eletroquímica, caracterização químico-estrutural e magnética.

5.1 – Eletroquímica

- a. Mostramos a possibilidade de crescimento, por eletroquímica em meio aquoso, de filmes finos semicondutores da família II-VI, no caso ZnSe.
- b. Comprovamos a necessidade de se utilizar de concentrações muito diferentes dos elementos precursores (Zn e Se), para a obtenção de ZnSe estequiométrico, devido a diferença entre os potenciais de deposição.
- c. Quando adicionamos Fe ou Co às soluções, o potencial de redução da liga muda para valores mais catódicos devido ao efeito chamado de “codeposição anômala”.
- d. De acordo com os resultados de cronoamperometria, a cinética de crescimento dos depósitos com concentrações diluídas de Fe e Co tendem a exibir um comportamento do tipo nucleação progressiva controlado por migração (reação).

5.2 – Caracterização químico-estrutural

- a. Os filmes semicondutores ZnSe crescidos potenciostaticamente são policristalinos com orientação preferencial (111) na direção de crescimento.
- b. Durante o processo de crescimento do filme ocorre inicialmente a formação de ZnSe estequiométrico que acaba por ser imerso sob Se oxidado. Quanto mais espesso for o filme, mais rico será em selênio, chegando, em alguns casos, a uma camada superficial sem a presença de zinco.

- c. O excesso de selênio superficial forma SeO_2 , que atua como uma camada de proteção para o ZnSe .
- d. Não foram obtidos indícios de alteração das propriedades estruturais do semicondutor com a adição de Fe ou Co na solução.
- e. Não foram obtidas evidências de formação de compostos intermediários devido a reação de Fe ou Co com Zn ou Se.
- f. Foram obtidos filmes finos granulares ZnSe:Fe e ZnSe:Co em soluções aquosas contendo uma concentração de até $1\text{mmol}/\lambda$ de Fe ou Co.
- g. A partir de soluções contendo concentrações menores do que $1\text{mmol}/\lambda$ de Fe ou Co, foram obtidas partículas policristalinas fisicamente desacopladas.
- h. Soluções com concentrações acima de $1\text{mmol}/\lambda$ de Fe ou Co dão início a um processo de percolação, ou seja, as pequenas partículas começam a se unir formando grandes agrupamentos metálicos policristalinos com uma larga distribuição de tamanho.
- i. O mínimo no pico de difração do Co, encontrado na figura 4.4, para a amostra gerada em solução contendo $1\text{mmol}/\lambda$ Co ocorre porque o tamanho médio de suas partículas revela-se menor do que em todas as demais amostras.
- j. A conectividade e o tamanho médio das partículas podem ser razoavelmente controlados pela variação na concentração de Co na solução.
- k. O aumento na concentração de Fe acarreta uma amplificação de intensidade no espectro Raman do ZnSe , devido ao efeito de SERS. Essa amplificação pode chegar a até 8 vezes quando comparado um filme contendo $100\text{mmol}/\lambda$ Fe e um sem a adição de Fe.
- l. Devido ao mencionado nos itens *d* e *e*, não temos evidência de mudanças no “gap” de energia para o ZnSe com a adição de Fe ou Co.

5.3 – Caracterização magnética

- a. A resposta magnética obtida é devida a contribuição predominante de partículas multidomínios, pois a maioria das partículas possuem tamanhos superiores ao limite para a formação de monodomínios.
- b. A pequena remanência e seu valor constante com a temperatura mostram que o acoplamento magnético entre as partículas é fraco e ocorre via interação dipolar.
- c. As curvas de magnetização contra a temperatura (ZFC e FC) mostram o comportamento típico de uma distribuição aleatória de tamanho de partículas fracamente acopladas.

5.4 – Propostas para trabalhos futuros

- Verificar o efeito de tratamento térmico nas propriedades químico- estruturais das amostras.
- Medidas do “gap” de energia, em função da concentração do material ferromagnético na solução, utilizando técnicas de catodo- e fotoluminescência.
- Medidas de transporte eletrônico.
- Verificar a influência da luz na estrutura e morfologia durante os depósitos.
- Verificar a possibilidade de obtenção de filmes de ZnSe estequiométrico durante todo o depósito variando o potencial aplicado ao sistema.

Apêndice I

Eletrodos de Referência

A função dos eletrodos de referência é fornecer um potencial de referência estável e completar o circuito elétrico durante as medições com eletrodos combinados de pH, eletrodos íon-sensíveis ou eletrodos redox. Os tipos mais conhecidos e mais usados são: o eletrodo ao calomelano e o eletrodo de prata/cloreto de prata.

Eletrodo de Prata/Cloreto de Prata

Esse eletrodo utiliza o sistema prata/cloreto de prata/solução de cloreto de potássio:



A estabilidade térmica desse eletrodo junto com a sua simplicidade de construção contribuíram a universalizar o seu uso em potenciometria. Para determinação do pH em processos industriais, o eletrodo de referência quase que exclusivamente usado é este.

Visto que a solubilidade do cloreto de prata aumenta fortemente com a temperatura (formação de complexos com íons Cl^-) um excesso de cloreto de prata sólido deve estar sempre presente no sistema. As substâncias nocivas para o eletrodo são os brometos, iodetos, cianetos, sulfetos, os complexantes dos íons Ag^+ , os oxidantes e redutores fortes. O eletrodo deve ser protegido da penetração dessas substâncias usando um eletrólito intermediário (ponte salina ou eletrodo de corpo duplo). Uma representação de um eletrodo de referência é mostrada na figura 1. Em relação ao eletrodo normal de hidrogênio o potencial gerado por este tipo de eletrodo de referência é 222 mV (a 25°C) ¹.

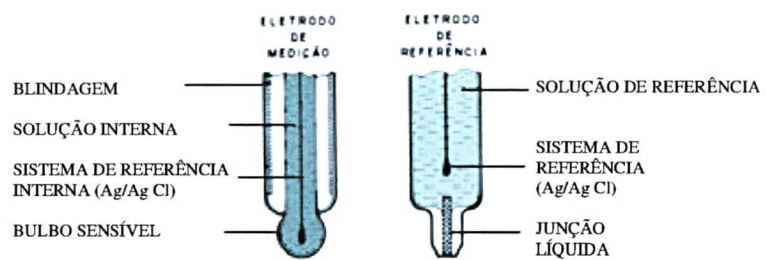


Figura 1- Esquema de montagem de um eletrodo de medição de pH e de um eletrodo de referência.

Apêndice II

Fundamentos das técnicas de análise utilizadas

Difração de Raios-X

A região do espectro eletromagnético que se encontra entre luz ultravioleta e radiação gama é chamada de região de raio-X. Essa região possui comprimento de onda desde 0,1 até 100 Å. Raios-x são normalmente produzidos pela rápida desaceleração de elétrons em movimento e conversão desta energia em um quantum de radiação, isso ocorre quando os elétrons emitidos por um filamento aquecido são acelerados por uma diferença de potencial V e se chocam contra um alvo metálico.

A difração de raios-x por cristais foi descoberta por Max von Laue em 1912, que descreveu o fenômeno como uma difração em uma rede tridimensional. Quando um feixe de raios-x entra num cristal, os seus elétrons são forçados a vibrar devido a oscilação do campo do feixe incidente e, como cargas vibrando, deverão emitir radiação em todas as direções como se o feixe incidente fosse “espalhado” pela amostra. Em algumas direções, as ondas espalhadas sofrem interferência destrutiva, resultando em mínimos de intensidade; em outras direções, a interferência é construtiva, resultando em máximos de intensidade que podem ser identificadas com as direções que tomariam os raios X incidentes se fossem refletidos por uma família de planos refletores paralelos (ou planos cristalinos) como mostrado na figura 2.

W.L. Bragg deduziu uma regra de seleção de aparecimento dos máximos de intensidade relacionando o ângulo de incidência do feixe em relação a superfície do cristal (θ) e a distância entre os planos cristalinos (d) com o comprimento de onda (λ) da radiação incidente:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad [11]$$

Independentemente do ângulo sob o qual os raios-X entram num cristal, há sempre uma certa família de planos que pode refleti-los, de modo que podemos

aplicar a lei de Bragg. Como o espaçamento interplanar pode ser medido pela difração de raios-x podemos então determinar a estrutura da célula unitária do cristal^{2,3}.

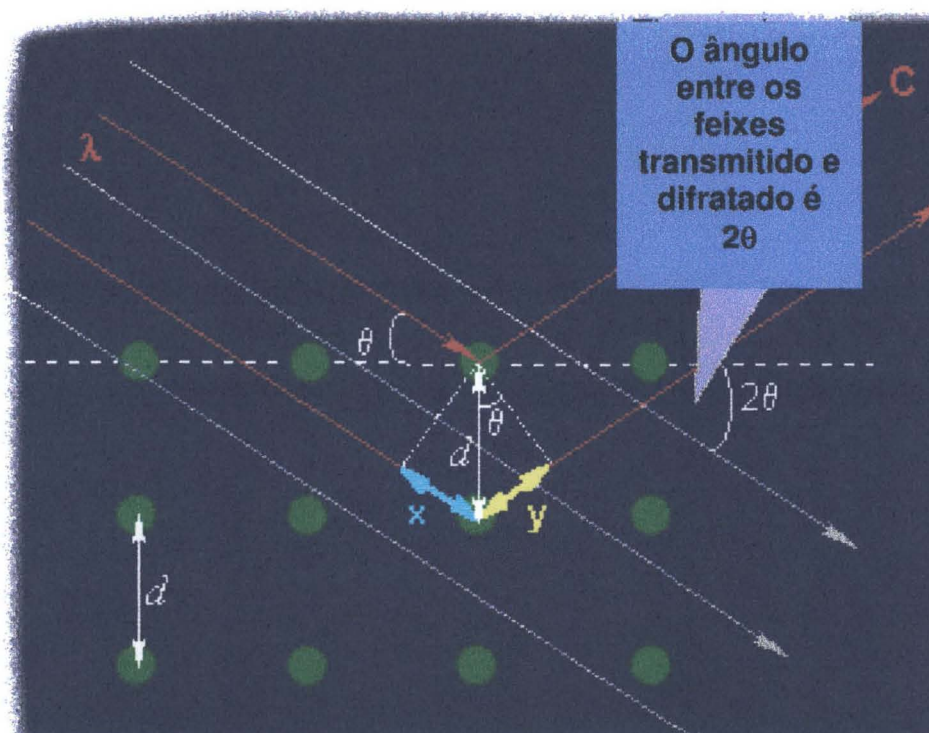


Figura 2 – Construção geométrica mostrando as condições para difração na geometria Bragg-Brentano θ - 2θ .

A fórmula de Sherrer é dada por :

$$L = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta}$$

onde L é o tamanho médio do cristal ao longo da direção de crescimento do depósito, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, B é a largura a meia altura do pico de difração e θ é o ângulo do pico de difração⁴.

Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (Transmission Electron Microscopy - TEM) usa um feixe de elétrons no lugar de luz para formar uma imagem, lentes condensadoras do feixe sobre uma amostra transparente aos elétrons, e aumento da imagem através de sucessivos estágios de lentes (figura 3).

A necessidade de dispor de amostras transparentes aos elétrons fez com que Heidenreich, em 1955, desenvolvesse pela primeira vez lâminas finas da ordem de 100 nm, transparentes ao feixe para que a estrutura interna de metais pudesse ser examinada.

O TEM possibilita a obtenção de dois tipos principais de informações: morfológicas, e no caso de amostras cristalinas, cristalográficas. Analisemos as origens do contraste da imagem em microscopia eletrônica de transmissão. Estas incluem absorção, contraste de fase e contraste de difração.

A absorção, de maior importância no caso de amostras biológicas ou amorfas, corresponde em princípio ao contraste de amplitude na microscopia ótica, e resulta da absorção diferenciada de elétrons por diversas regiões da amostra, seja por variação de espessura, seja por interação com átomos de maior ou menor número atômico. O contraste de fase resulta da interação entre feixes que percorrem regiões adjacentes da amostra, e entre as quais haja diferenças de fase provocadas por variações de espessura, estrutura cristalina, etc. O estudo da interação entre a radiação e a matéria indica uma variação de intensidade periódica com a espessura da amostra, e com sua estrutura cristalina. Este contraste pode ser exemplificado pela observação de defeitos de empilhamento em cristais. Finalmente, uma vez que o comprimento de onda dos elétrons corresponde à distância interatômica nos sólidos, a difração se apresenta como fenômeno de extrema importância. Aplica-se a mesma expressão de Bragg que vale para difração de raios-X, e que resulta em espalhamento elástico coerente para determinadas orientações da malha cristalina. A observação de discordâncias exemplifica este mecanismo ^{5, 6}.

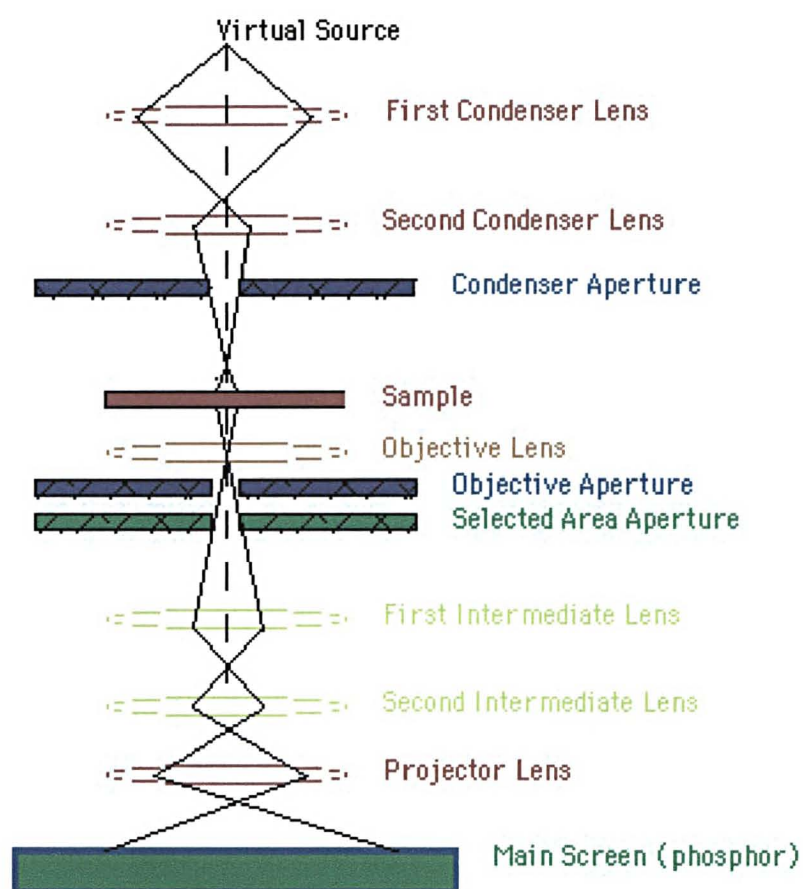


Figura 3 - Esquema básico de funcionamento de um TEM ⁴

Espectroscopia de Fotoeletron

Espectroscopia de fotoelétrons (X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS) também conhecida como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) é a mais usada técnica de análise da composição química de superfície devido à sua simplicidade de uso e interpretação de dados. A amostra é irradiada com um feixe de raio-X monoenergético, normalmente são usadas radiação de Mg $k\alpha$ (1253,6 eV) ou Al $k\alpha$ (1486,7 eV) monocromático, em vácuo, gerando elétrons que são emitidos da superfície da amostra pelo efeito fotoelétrico. Um analisador de energia determina a energia e intensidade dos fotoelétrons. O espectro é obtido como um gráfico do número de elétrons detectados em um intervalo de energia versus sua energia cinética. Cada elemento tem um único espectro e o espectro de uma mistura de elementos é aproximadamente a soma dos picos dos constituintes individualmente. Devido ao livre caminho médio dos elétrons em sólidos ser muito pequeno, os elétrons detectados são originários somente do topo de poucas camadas atômicas (1 a 10 Å), fazendo do XPS uma técnica para análise química superficial. Esses dados podem fornecer a identidade elementar, estado químico e quantidade relativa de um elemento (obtida através de uma relação entre a área do pico e um fator de sensibilidade atômica do elemento) ⁷.

Efeito Raman

Um interessante efeito que fornece muita informação sobre os estados quânticos moleculares foi descoberto experimentalmente em 1928 por Raman. Trata-se do espalhamento de luz por moléculas com uma mudança de frequência. No espalhamento comum de Rayleigh por moléculas, a frequência da luz espalhada é a mesma da luz incidente. No efeito Raman, a frequência da luz espalhada é diferente da frequência da luz incidente onde esta frequência incidente não está relacionada com alguma frequência característica da molécula espalhadora.

O espalhamento Raman envolve dois fótons – um incidente dentro e outro espalhado. No efeito Raman, o fóton é espalhado inelasticamente pela molécula ou cristal, com criação ou anulação de um fônon (figura 4). As regras de seleção para o efeito Raman de primeira ordem são:

$$\omega = \omega' \pm \Omega \quad ; \quad \vec{k} = \vec{k}' \pm \vec{K} \quad [12]$$

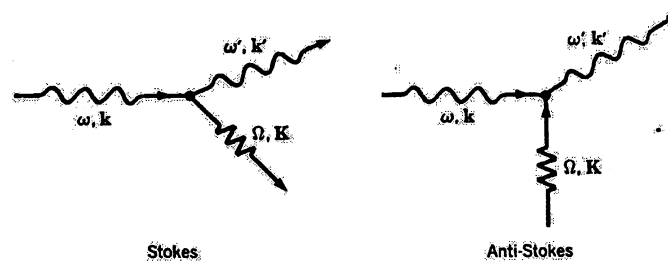


Figura 4 – Espalhamento Raman de um fóton com emissão ou absorção de um fônon. O processo denomina-se espalhamento Brillouin quando um fônon acústico é envolvido, e, quando é envolvido um fônon ótico, ocorre o chamado espalhamento polariton.

onde ω (frequência) e k (vetor de onda) se referem ao fóton incidente; ω' , k' se referem ao fóton espalhado, e Ω , K se referem ao fônon criado ou destruído no evento do espalhamento. No efeito Raman de segunda ordem, surgem dois fônons no espalhamento inelástico do fóton.

O efeito Raman torna-se possível porque a polarizabilidade eletrônica depende da deformação. **A diferença de frequência entre a luz incidente e espalhada no efeito Raman é característica da frequência vibracional da ligação química.**

O espectro Raman pode ser utilizado então para análise qualitativa e quantitativa de uma amostra, uma vez que cada um dos picos se origina de uma determinada ligação química de transições na molécula espalhadora.

Magnetômetro SQUID

Magnetômetros utilizando “Superconducting Quantum Interference Devices” (SQUID) como elemento detetor, são atualmente, os sistemas mais sensíveis para medidas de pequenas variações de fluxo magnético (10^{-9} emu). O princípio de operação do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. Experimentalmente, o efeito Josephson se caracteriza por uma corrente crítica, abaixo da qual uma barreira de potencial, ou junção, é supercondutora. No estado supercondutor a tensão verificada nos seus terminais é nula mesmo quando polarizado por uma corrente elétrica pois sua resistência é nula. Para um valor de corrente superior a corrente crítica, a junção transita para o estado normal, e passamos a detectar um nível de tensão não nulo. É demonstrado que no SQUID, a corrente crítica é função do fluxo magnético aplicado, apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de fluxo $h/2e$, onde h é a constante de Planck e e é a carga do elétron. A medida da variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo que atravessa o dispositivo com alta resolução. Desta maneira, estes dispositivos podem ser entendidos como conversores, de extrema sensibilidade, de variação de fluxo magnético em variação de corrente crítica, que são amplificadas e detectadas.

Basicamente, um SQUID consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson. No primeiro caso ele é denominado SQUID RF, no segundo caso SQUID DC. Essencialmente, a diferença reside no modo de detecção. Os SQUIDs RF tiveram bastante sucesso nos primeiros magnetômetros comerciais, por sua relativa facilidade de fabricação pois apresentam apenas uma junção. Por outro lado, o seu funcionamento exige eletrônica de radio-freqüência para detecção, que pode gerar interferências nas amostras a serem medidas, além de ser de operação relativamente complicada.

Atualmente, o desenvolvimento das técnicas de litografia permite confeccionar diferentes tipos de junção (supercondutor / isolante / supercondutor,

supercondutor / condutor / supercondutor, etc) de alta qualidade e reprodutibilidade. Estes dispositivos apresentam a configuração de um interferômetro a duas junções e podem, eventualmente, ser utilizados aplicando-se uma corrente contínua (DC) de polarização e verificando-se a variação de tensão nos seus terminais. Este seria o princípio básico de operação. De fato, nos magnetômetros convencionais, os sistemas apresentam uma bobina de entrada (“pick-up coil”) que é conectada às bobinas de detecção (acopladas com a amostra), e uma bobina de modulação, que permite incorporar as vantagens técnicas da realimentação (“feedback”) e da detecção síncrona (lock-in) (ver figura 5). Estes sistemas estão acoplados às técnicas convencionais de magnetometria de Amostra Vibrante e de Extração. Mais recentemente o desenvolvimento de técnicas de microlitografia, permite integrar SQUIDS diretamente sobre as amostras e atingir, em condições de laboratório, o limites de resolução intrínsecas à mecânica quântica (princípio da incerteza) ⁸.

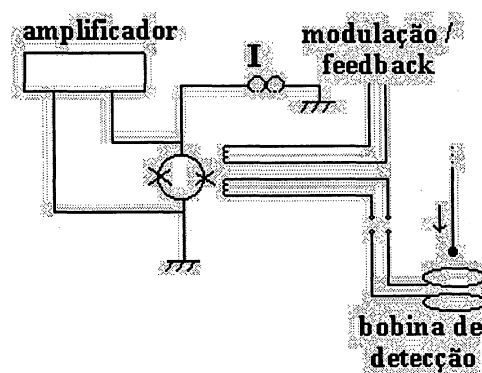


Figura 5 – Diagrama de um SQUID DC.

Apêndice III

Propriedades básicas do seleneto de zinco ⁹

PHYSICAL PROPERTIES	VALUES	COMMENTS	US / Other Units
Density, g/cc	5.42		<u>5.42 g/cc</u>
Knoop Microhardness	1350	N/mm ² Microhardness	1350
Crystal Structure	Cubic	Sphalerite Structure - Space Group F(-4)3m	Cubic
a Lattice Constant, Å	5.6676		5.6676 Å
OPTICAL PROPERTIES	VALUES	COMMENTS	US / Other Units
Refractive Index	2.89		2.89
Transmission, IR, %	70	cutoff 14 µm.	70 %
THERMAL PROPERTIES	VALUES	COMMENTS	US / Other Units
CTE, linear 20°C, µm/m-°C	7.2		<u>4.0 µin/in-°F</u>
Thermal Conductivity, W/m-K	14		<u>97 BTU-in/hr-ft²-°F</u>
Heat Capacity, J/g-°C	0.339		<u>0.08 BTU/lb-°F</u>
Melting Point, °C	1517		2,763 °F
Heat of Formation	422	kJ/mol	422
Debye Temperature, °C	127		261 °F
ELECTRICAL PROPERTIES	VALUES	COMMENTS	US / Other Units
Dielectric Constant	9.2		9.2
Band Gap, eV	2.58		2.58 eV
Electron Mobility, cm ² /V-s	540		540
Hole Mobility, cm ² /V-s	28		28

<http://www.matweb.com/advertising.html>

Estrutura cristalina

A estrutura do ZnSe (zincoblenda) é constituída por uma estrutura do tipo do diamante, onde os átomos de zinco e selênio são dispostos conforme mostrados na figura 6 ¹⁰. Os átomos de zinco estão localizados em uma rede fcc e os átomos de selênio estão em outra fcc.

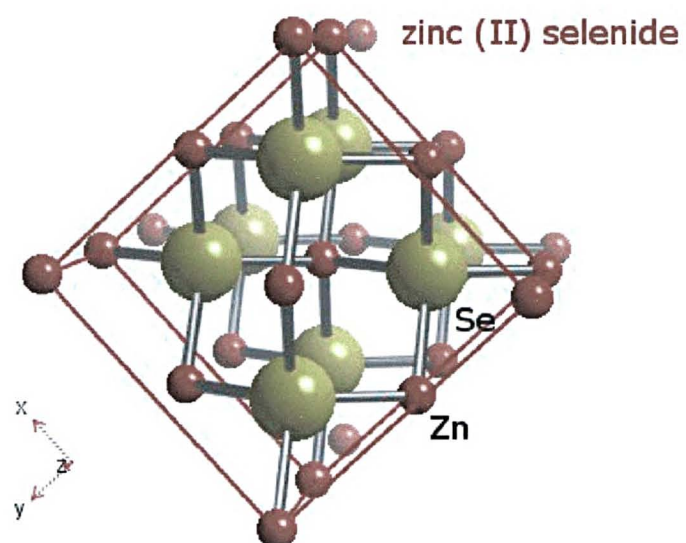


Figura 6 – Estrutura cristalina cúbica do seleneto de zinco ¹⁰

Apêndice IV – Trabalhos Realizados

Resumos publicados em encontros e congressos:

1- A. R. MORAES, D. H. MOSCA, W. H. SCHREINER E. N. MATTOSO. A. J. A. DE OLIVEIRA, **Propriedades químicas e estruturais de filmes finos de ZnSe eletrodepositados**, XXIV ENFMC, 2001, São Lourenço-Brasil. p. 406.

2 - A. R. MORAES, D. H. MOSCA, W. H. SCHREINER, N.MATTOSO A. J. A. DE OLIVEIRA, W.A. ORTIZ, **Struture and Magnetism of Electrodeposited ZnSe-Co Granular Films**. Fifth Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Material and their Applications - V LAW3M, 2001, San Carlos de Bariloche – Argentina. p. 57.

3 - A. R. MORAES, D. H. MOSCA, N. MATTOSO ,W. H. SCHREINER, A. J. A. DE OLIVEIRA, W. A. ORTIZ. **Estudo estrutural e magnético de filmes granulares ZnSe-Fe e ZnSe-Co eletrodepositados**, III Escola Brasileira de Magnetismo – Jorge André Swieca, 2001, Porto Alegre- Brasil. p. 1.

4 – A. R. MORAES, D. H. MOSCA, W. H. SCHREINER, N. MATTOSO, E. SILVEIRA. **Structural and chemical properties of Zn(Fe)Se electrodeposited granular films**, 10th Workshop on Semiconductor Physics, april 22-27, 2001, Guarujá SP. p. Th-14.

5 – A.R. MORAES, E. SILVEIRA, N. MATTOSO, W.H. SCHREINER, D.H. MOSCA, A.J.A. DE OLIVEIRA.. **Magnetic Fe and Co nanoclusters immersed in ZnSe matrix**, Workshop on High Magnetoresistence Materials, 2001. International Centre of Condensed Matter Physics (ICCMP) - Universidade de Brasília- Brasil.

Artigos publicados em periódicos científicos indexados:

1 - A.R. MORAES, D.H. MOSCA, N.MATTOSO ,W.H. SCHREINER.
Electrochem. Solid-State Lett. 5 (1): C11-C13, 2002.

2 - A.R. MORAES, D.H. MOSCA, N.MATTOSO ,W.H. SCHREINER, A.J.A. DE
OLIVEIRA, W.A. ORTIZ, **Physica B** 320: 199-202, 2002.

3 - A.R. MORAES, D.H. MOSCA, W.H. SCHREINER, N.MATTOSO, E.
SILVEIRA, **Braz. J. Phys.** 32 (2): 383-385, 2001.

4 - A.R. MORAES, E. SILVEIRA, D.H. MOSCA, N.MATTOSO, W.H.
SCHREINER, **Phys. Rev. B** 65 (17): art. no. 2418, 2002.

5 - A. R. MORAES, D. H. MOSCA, N. MATTOSO ,W. H. SCHREINER, A. J. A.
DE OLIVEIRA, submetido ao **J. Electrochem. Soc.** (2002).

Bibliografia

- ¹ **Analion Aparelhos e Sensores Indústria e Comércio Ltda..** Disponível em <<http://www.analion.com.br/topeleetroquim.htm>> Acesso em : 03 de dezembro de 2001.
- ² G.H. STOUT, AND L. H. JENSEN. **X-Ray structure Determination. A practical Guide.** EUA: The Macmillan Company ,1972
- ³ D. HALLIDAY, R. RESNICK, J. WALKER. **Fundamentos de Física. Ótica e Física Moderna.** vol. 4, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1995 (traduzido do original *Fundamentals of Physics, 4th edition, extended Version*). P. 185.
- ⁴ B.D. CULLITY. **Elements of X-Ray diffraction.** Editora Addison Wesley. California. 1978, p. 102.
- ⁵ Central Facility for Electron Microscopy, **Center for Materials Research and Analysis.** University of Nebraska-Lincoln. Disponível em: <<http://www.unl.edu/CMRAcfem/temoptic.htm>>. Acesso em : 03 de dezembro de 2001.
- ⁶ W. A. MANNHEIMER, A Evolução da Microscopia no Século XX. Microscopia Eletrônica e Microscopia de Varredura. Conferência apresentada no **Simpósio Matéria/97.** Montevideo, Uruguai, 1997. Disponível em <http://www.coppe.ufrj.br/~notimat/materia/Vol2N2/artigo1/micxx_3.htm>. Acesso em : 03 de dezembro de 2001.
- ⁷ J. F. MOULDER, W. F. STICKLE, P. E. SOBOL, AND K. D. BOMBEN. **Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy Physical.** Minnesota, EUA: Electronics,Inc.1995
- ⁸ Magnetômetro SQUID. **LabMag** – CBPF. Disponível em <<http://alexandria.cat.cbpf.br/~labmag/foto07g.html>>. Acesso em : 03 de dezembro de 2001.
- ⁹ Matweb Materials. **The online materials Information Resource.** Disponível em <<http://www.matweb.com/advertising.html>>. Acesso em : 03 de dezembro de 2001.

¹⁰ **Webelements. The periodic table on the WWW.** Disponível em <<http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Zn/Se1Zn1-1315099.html>> . Acesso em : 06 de junho de 2000.